



Transport af ikke blandbare kulbrinter i jord og grundvand.

Butts, Michael Brian; Broholm, Kim

Published in:
Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Publication date:
1996

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Butts, M. B., & Broholm, K. (1996). Transport af ikke blandbare kulbrinter i jord og grundvand. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 1, pp. 81-116). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 1

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen
Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

3 Transport af ikke blandbare kulbrinter i jord og grundvand

Michael Butts og Kim Broholm

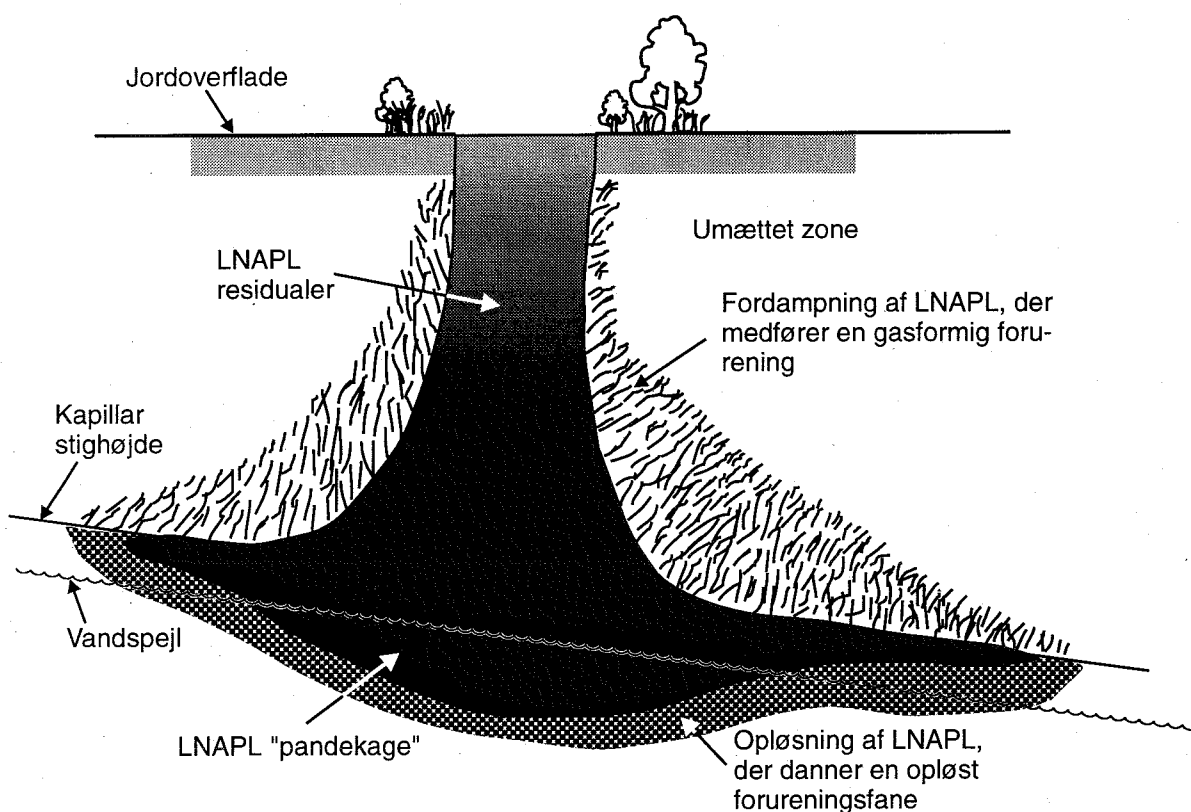
3.1 Indledning

En alvorlig trussel mod ressourcerne af rent drikkevand er spild af petroleumsprodukter som olie og brændstof og andre industrielle kulbrinter. Først og fremmest gør den udbredte anvendelse af disse kemikalier, at der er mange potentielle kilder. Kilderne inkluderer lækage på nedgravede olietanke (både ved centrale varmeværker og mindre beboelseshuse), brændstofslagre og tankstationer, industrigrunde (som f.eks. gasværksgrunde), rørledninger i forbindelse med raffinaderier osv. samt spild af opløsningsmidler og andre industrielle kulbrinter, se også afsnit 2.2.1 og 2.2.4. For det andet er mange af de vandopløselige komponenter i disse produkter som f.eks. benzen, toluen og xylen meget toksiske og kan kun accepteres i meget lave koncentrationer i drikkevand. Der må dertil erkendes, at oprydningen af disse forureningstoffer er en meget kompleks og svær sag og dermed også dyr.

Typiske olieudslip er vist i figur 3.1¹ og figur 3.2². Som det ses på figurerne, kan disse forureningstoffer opdeles i to grupper: dem der er lettere end vand (figur 3.1), og dem der er tungere end vand (figur 3.2).

Generelt sker disse spild tæt ved jordens overflade. Derefter bevæger forureningen sig ned mod grundvandet drevet af tyngdekraften, trykgradienter, f.eks. som følge af ophobning af olie på overfladen (kaldes "ponding" på engelsk) samt kapillarkræfterne. Denne overordnede bevægelse kan beskrives ved at betragte de organiske forureningstoffer, som en separat, ikke-blandbar væskefase. Forskellige faser kan defineres, hvor der findes en veldefineret skilleflade mellem faserne på poreniveau. I den umættede zone er der derfor tale om tre-fase strømning af vand, olie og luft. I grundvandszonen er der kun to faser nemlig olie og vand. I erkendelse af disse forhold benævnes de organiske forureningstoffer ofte NAPL'er. NAPL er en forkortelse af Non-Aqueous Phase Liquids, som kan oversættes til ikke-vandige væsker. Dem, der er tungere end vand, kaldes derfor for DNAPL (Dense NAPL), og dem, der er lettere end vand, for LNAPL (Light NAPL). Det skal erindres, at alle de komponenter, der findes i disse kemikalier, faktisk er vandopløselige til en større eller mindre grad, så betegnelsen er ikke helt korrekt, men meget udbredt. Komponenterne er også mere eller mindre flygtige, og kan derfor findes i poreluften.

I mange tilfælde udgør komponenter, som har en væsentlig vandopløselighed eller flygtighed, kun en mindre del af forureningstoffet, hvorfor den samlede vandopløselighed eller flygtighed ofte er lav. Derfor kan det ofte være en god tilnærmelse i transportsammenhænge at behandle disse forureningstoffer som en ikke-blandbar fase.

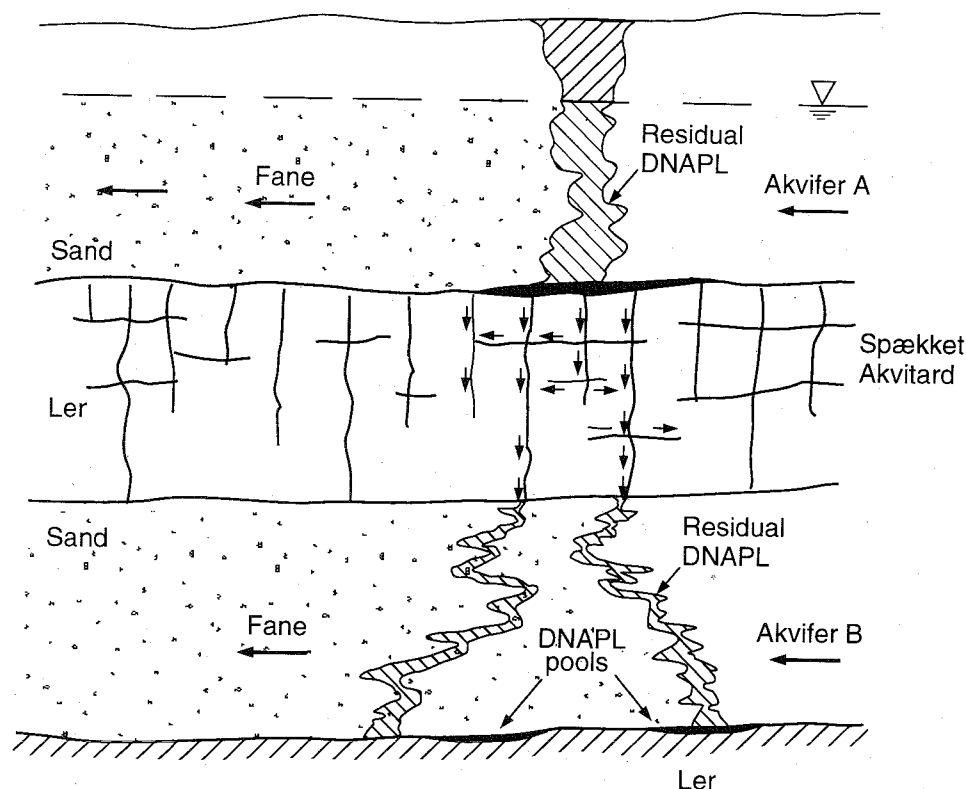


Figur 3.1
Et typisk LNAPL spild¹.

Som vist i figur 3.1 vil olien eller NAPL'en bevæge sig nedad igennem den umættede zone som en separat fase. Undervejs vil en del af de flygtige komponenter fordampe fra olien til luften i en zone omkring spildet (se kapitel 4). Nogle af de vandopløselige komponenter vil ligeledes blive opløst i vandet i den umættede zone (se kapitel 5). Noget af den olie, der strømmer gennem den umættede zone vil forblive i jorden som følge af kapillare kræfter. Den tilbageblivende del kaldes for residual olie eller NAPL.

Hvis oliespildet er tilstrækkeligt stort, vil det til sidst nå ned til det kapillare vandspejl og grundvandsspejlet. I den kapillare vandzone stiger vandindholdet i porerne, hvorved strømningsmodstanden til NAPL'en øges og olien vil begynde at strømme i retning af den lokale hydrauliske gradient af grundvandet. I tilfælde af et LNAPL spild vil olien flyde ovenpå vandspejlet og danne en "pandekage". Olien i "pandekagen" fortsætter med at strømme langs det hældende grundvandspejl. Igen vil en brøkdel af olien blive fanget af kapillarkræfterne i porerne. Strømningen vil fortsætte på den måde, indtil al olien er fanget.

I tilfælde af et DNAPL spild (se figur 3.2), vil væsken strømme igennem grundvandspejlet og længere ned i grundvandsreservoaret. Hvis mængden er stor nok, kan olien brede sig ned til den mindre permeable bund af reservoiret og danne søer (pools) på den ujævne bund. DNAPL'en på bunden vil følge hældningen på det mindre permeable lag. Bunden af reservoiret kan i



Figur 3.2
Et typisk DNAPL spild².

nogle tilfælde være opsprækket. DNAPL'en kan trænge ned i sprækkerne og på den måde strømme igennem et ellers impermeabelt lag, og resultere i en forurening af den underliggende grundvandsmagasin.

Fra denne korte gennemgang af forureningsmønstret kan der påpeges flere forhold, der gør det vanskeligt og komplekst at gennemføre afværgeaktiviteter. For det første skal alle tre faser behandles, dvs. luften i den umættede zone, vandet i den mættede og umættede zone og selve NAPL. For det andet er den residuelle NAPL, der er blevet fanget af kapillære kræfter immobil, hvorved den ikke kan genindvindes ved hydrauliske tiltag. Men hvis ikke den residuelle olie fjernes, vil den fortsætte med at afgive de flygtige og vandopløselige komponenter, og dermed være en kilde til forurening i mange år. I tilfælde af et DNAPL spild, kan spildet forurene over hele dybden af grundvandsreservoiret, og efterfølgende strømning og pooldannelse i bunden gør DNAPL vanskelig at finde og dermed vanskeliggøre oprydning. Dertil skal nævnes, at beregninger af olieudbredelse vanskeliggøres ved ikke-lineariteten af flerfase strømning i porøse medier og den heterogenitet, der findes i alle naturlige grundvandsreservoirs.

3.2 Fysiske forhold omkring NAPL transport

3.2.1 Mætning

Mætningen, S_i , af en fase i , i et porøst medium er defineret som brøkdelen af det totale porevolumenet fyldt med fasen. Summen af mætningen af alle faser, der er til stede, skal derfor være 1,0, dvs. mætninger af vand (S_w), olie (S_o) og luft (S_a) relateres ved

$$S_w + S_o + S_a = 1 \quad 3.1$$

Væskeindholdet, θ_i , defineres som

$$\theta_i = \varepsilon S_i \quad 3.2$$

hvor i er enten w , o eller a , og ε er porøsiteten.

3.2.2 Fugtegenskab og grænsefladespænding

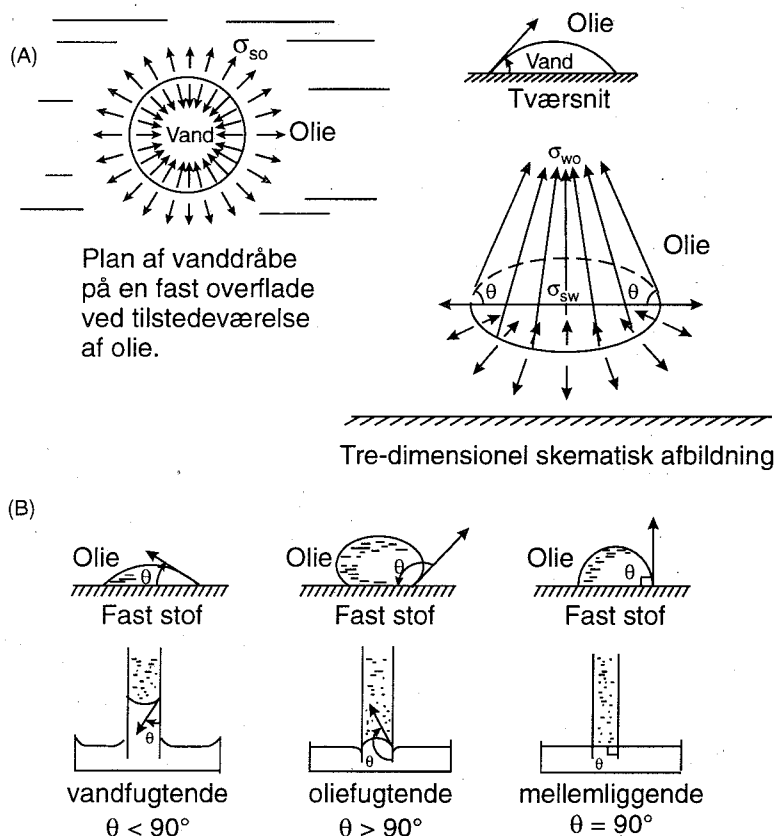
Når to ikke-blandbare væsker er i kontakt med en fast overflade som f.eks. sandkorn, vil den ene væske ofte vise en stærkere tendens til at sprede eller hænge fast til overfladen. Dette er et resultat af de overfladeenergier, der er mellem væsken og faststoffet. Den fase, der er forholdsvis stærkt tiltrukket af overfladen, kaldes den fugtende fase og tilsvarende kaldes den anden fase ikke-fugtende.

Fugtegenskaben er en vigtig faktor i bestemmelsen af hvordan en fase fordeles mikroskopisk i et porøst medium. Fugtegenskab bestemmes af sammenspil mellem alle overfladekræfter. Figur 3.3a viser to faser, olie og vand, som er i kontakt med en fast overflade.

Den kraft hvorved vand spredes lateralt og fortrænger olien (grænsefladespænding mellem olie og vand) modstås af forskellen mellem faststof-olie og faststof-vand grænsefladespændinger. Et mål for en væskes fugtegenskaber er kontaktvinklen, θ_{ow} . Kontaktvinklen relateres til grænsefladespændinger ved Young-Dupre ligningen som udtrykker kraftbalancen. For et vand-olie-jord system, skrives den

$$\sigma_{os} - \sigma_{ws} = \sigma_{ow} \cos \theta_{ow} \quad 3.3$$

hvor σ_{os} , σ_{ws} , og σ_{ow} er grænsefladespændinger for henholdsvis olie-jord, vand-jord og olie-vand. θ_{ow} er kontaktvinklen mellem olie og vand målt igennem den tungere fase (sædvanligvis vand). Kontaktvinklen måles som vinklen mellem fasen og en flad fast overflade, eller som vinklen mellem fasernes skilleflade og et kapillar rør som vist i figur 3.3b. Pr. definition måles θ_{ow} gennem den tungeste fase. Hvis $\theta_{ow} < 90^\circ$, betegnes den faste overflade som vandfugtende og hvis $\theta_{ow} > 90^\circ$ kaldes den olie-fugtende, mens for $\theta_{ow} = 90^\circ$, er fugtegenskaben mellemliggende (figur 3.3b). I grundvandsreservoirer antages det ofte, at vand er den fugtende fase med hensyn til olie, og at olie er den fugtende fase med hensyn til luft. Strømning, hvor mætningen af den fugtende fase stiger, betegnes som en opfugtningsproces. Tiltagende mætning af den ikke-fugtende fase betegnes som dræning.



Figur 3.3

Kræfter ved en vand-olie-faststof skilleflade.

3.2.3 Kapillære egenskaber

Betragter man et porøst medium på mikroskopisk skala, vil der over grænsefladen mellem to ikke-blandbare faser eksistere en trykforskel. Trykforskellen kaldes det kapillære tryk P_c og defineres ved

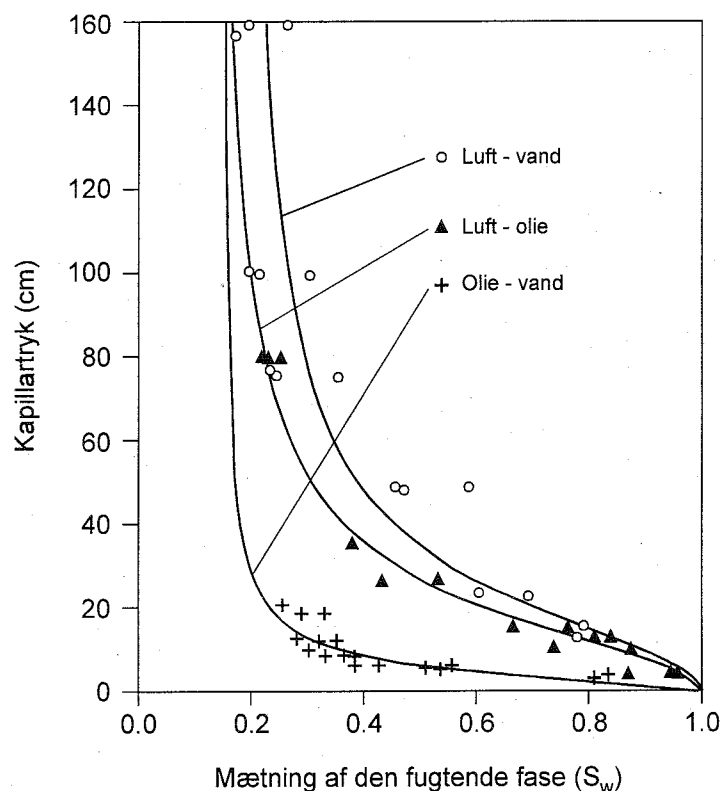
$$P_c = P_n - P_w \quad 3.4$$

hvor P_n er trykket i den ikke-fugtende (non-wetting) fase og P_w er trykket i den fugtende (wetting) fase. Trykforskellen opstår som følge af den grænsefladespænding, der er mellem faserne. Grænsefladespændingen udbalanceres af trykforskellen, og det resulterer i en krumning af skillefladen.

Størrelsen af kapillartrykket vil afhænge af poregeometrien og den relative mængde af hver fase (dvs. mætningen). Generelt indeholder et porøst medium porer af forskellig størrelse. For et tofasesystem er store kapillartryk et udtryk for små porer, og mindre kapillartryk betyder større porer.

Betragter man et forsøg, hvor en vandmættet jordprøve afdrænes, og vandet erstattes med en ikke-fugtende fase (f.eks. luft), vil en lille reduktion i vandmætningen resultere i en reduktion af vandtrykket i forhold til luft (dvs. et større kapillartryk). Under afdræning vil de største porer tømmes først. Figur 3.4 viser typiske kapillartrykskurver (afdræningskurver), der beskriver forholdet mellem kapillartryk og mætning, under afdræning. Tre kurver er

vist, svarende til tre fase par, luft-vand, olie-vand og luft-olie, hvor den sidste nævnte i hvert par, er den fugtende fase. Kapillartrykket er afhængigt af grænsefladespændingen mellem de to faser. Kapillartrykskurven for luft-vand ligger højere end f.eks. luft-olie for den samme jordprøve, fordi luft-vand grænsefladespændingen er større end luft-olie grænsefladespændingen.

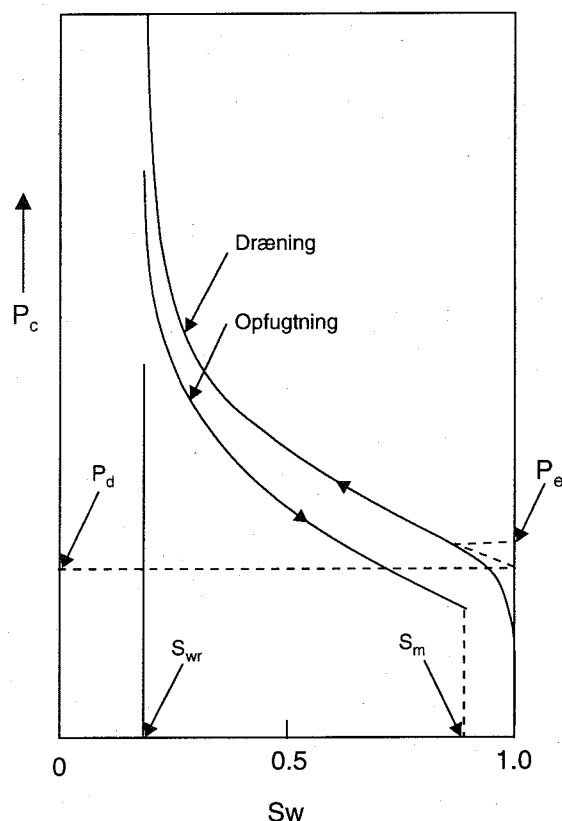


Figur 3.4

Typiske kapillartrykskurver for det samme porøse medium.

Kapillartrykskurver måles på jord- eller bjergartsprøver i laboratoriet. Sammenhængen mellem kapillartryk og mætning er afhængig af tidligere ændringer i mætningsforhold. Figur 3.5 viser en kapillartrykskurve, hvor dræningen begynder med en fuldmættet prøve, dvs. ved en fugtende fasemætning $S_w = 1,0$.

For dræneringskurven skal kapillartryk nå en tærskel, før den ikke-fugtende fase kan findes i porevolumenet. Denne tærskelværdi (P_d) betegnes som bobletryk, "entry pressure" eller "displacement pressure" og er afhængig af dimensionen af de største porer. Trykket i den ikke-fugtende fase (f.eks. en NAPL) skal overstige trykket i den fugtende fase (f.eks. vand) med mindst P_d før NAPL'en kan fortrænge vandet fra porerummet. For kapillartryk større end P_d , er den ikke-fugtende fase nu sammenhængende og kan fortrænge den fugtende fase. Med stigende kapillartryk falder mætningen af den fugtende fase. Til sidst kan prøven ikke drænes mere, og en stigning i kapillartrykket giver ingen ændring i mætningen. Den asymptotiske værdi af den fugtende fases mætning betegnes som dennes residuel mætning. Den residuelle mætning



Figur 3.5
Hysteresis af kapillartrykskurve.

er bundet i de mindste porer af prøven af kapillarkrafterne og er praktisk talt, immobil. Hvis efterfølgende prøven fugtes op, kan en anden lignende kurve ses (opfugtningskurven). Ved den kritiske mætning, S_m , er den ikke-fugtende fase (for eksempel olie) fanget af kapillarkrafter, og yderligere oliefase kan ikke fortrænges fra prøven. Oliefasen er ikke længere sammenhængende og dermed ikke længere mobil. Mætning af den ikke-fugtende fase, ved den kritiske mætning S_m , kaldes residual mætning af den ikke-fugtende fase, S_{nr} , hvor $S_m = 1 - S_{nr}$ (figur 3.5). Når et udslip af NAPL når grundvandspejlet, vil olien fortænge grundvand i en dræningproces. Bagefter, når NAPL ikke spildes mere, vil olien forsætte med at strømme i grundvandszonen. Såfremt NAPL'en strømmer ud af porerne, vil den erstattes af vand i en opfugtningsproces. Men opfugtning kan ikke fortrænge al NAPL'en fra porerne. Tilbageholdelse af NAPL ved kapillarkrafter er en af de væsentligste måder hvorved disse forureningsstoffer adskiller sig fra almindelige vandopløselige forureningsstoffer. I virkeligheden findes der ikke blot en afdræningskurve og en opfugtningskurve men skarer af uendelig mange kurver afhængig af, om man opfugter eller dræner og hvad initial mætningen var. Dette fænomen kaldes hysteresis.

3.2.4 Matematiske formler for kapillartrykskurver

Kapillartrykskurver prøves ofte for bekvemhedsskyld at beskrives med matematiske udtryk. To af de oftest benyttede er Brooks-Corey ligningen³ og van Genuchten ligningen⁴. Førstnævnte beskrives som:

$$\begin{aligned} S_e &= 1 & P_c &\leq P_d \\ S_e &= (P_d / P_c)^\lambda & P_c &\geq P_d \end{aligned} \quad 3.5$$

hvor λ er en empirisk porefordelingsparameter, P_d er bobletrykket og S_e er den normaliserede mætning af den fugtende-væske, som er defineret ved:

$$S_e = \frac{S_w - S_r}{S_m - S_r} \quad 3.6$$

van Genuchten ligningen er:

$$S_e = (1 + (\alpha P_c)^n)^{-1 + \frac{1}{n}} \quad 3.7$$

hvor $1/\alpha$ er et karakteristisk kapillartryk og n er en empirisk parameter relateret til porefordelingen.

Tabel 3.1 og tabel 3.2 viser parametre for både Brooks-Corey- og van Genuchten formlerne for et antal porøse medier.

Tabel 3.1 Brooks-Corey parametre for kapillartrykskurve gældende for luftolie (Soltrol) og for forskellige porøse medier⁵.

Porøst medium	Porøsitet	S_e	λ	P_d^{ao} cm vandsøjle
Fox Hill 1 sandstone	0,0863	0,4098	1,2528	38,506
Dakota 4 sandstone	0,149	0,0921	1,8373	33,356
Lyons 4 sandstone	0,215	0,0242	1,2182	20,473
Touchet silt loam	0,430	0,3950	1,8320	73,450
Columbia sandy loam	0,428	0,3790	1,2420	54,04
Unconsolidated sand	0,424	0,0910	4,0200	5,210
Sandy porous material	0,415	0,075	0,5360	9,675

Tabel 3.2 Van Genuchten parametre for kapillartrykskurve gældende for luftolie (Soltrol) og for forskellige porøse medier⁵.

Porøst medium	Porøsitet	S_e	n	α_{lo} (cm vandsøjle) ⁻¹
Fox Hill 1 sandstone	0,0863	0,4983	4,2575	0,01777
Dakota 4 sandstone	0,149	0,1792	5,9763	0,02193
Lyons 4 sandstone	0,215	0,1435	4,43438	0,03176
Touchet silt loam	0,430	0,3130	5,145	0,01000
Columbia sandy loam	0,428	0,4939	8,478	0,01458
Unconsolidated sand	0,424	0,1000	8,000	0,15300
Sandy porous material	0,415	0,075	1,962	0,0544

3.2.5 Darcy's lov

Den matematiske beskrivelse af en flerfasestrømning er baseret på den empirisk fundne Darcy's lov (afsnit 2.3). Darcy's lov kan udvides til at beskrive strømning af flere faser samtidig. Ved at indføre den relative permeabilitet kan strømmingen af en fase i skrives

$$U_i = \frac{Q_i}{A} = \frac{-k_a k_{ri}}{\mu_i} (\nabla P_i + \rho_i g \nabla z) \quad 3.8$$

hvor

- U_i er Darcy (volumen) flux (m s^{-1})
- Q_i er strømningsraten ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
- A er strømningsareal (m^2)
- k_a er den absolutte permeabilitet (m^2)
- k_{ri} er den relative permeabilitet (-)
- ∇P_i er trykgradienten for faserne (N m^{-2})
- ρ_i er massefylden af fase i (kg m^{-3})
- μ_i er den dynamiske viskositet af fase i ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
- g er tyngdeaccelerationen (m s^{-2})
- z er den lodrette koordinat regnet positivt opad (m)

3.2.6 Absolut og relativ permeabilitet

Permeabiliteten er et mål for en porøs strukturs hydrauliske ledningsevne. Den skrives som et produkt af den absolutte og relative permeabilitet. Den absolutte permeabilitet er uafhængig af den væske, der strømmer igennem det porøse medie. Den absolutte permeabilitet er relateret til fasens hydrauliske ledningsevne K_i ved

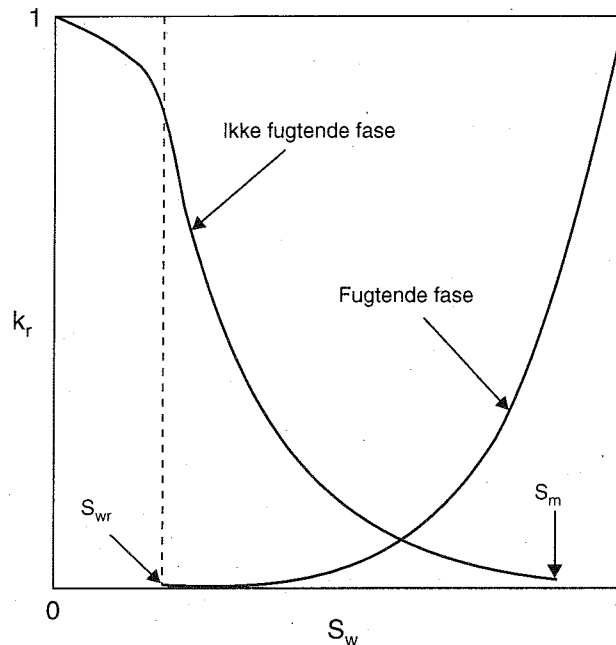
$$K_i = \frac{\rho_i g k_a}{\mu_i} \quad 3.9$$

hvor ρ_i , μ_i er henholdsvis massefylde og dynamisk viskositet af den pågældende fase (se også afsnit 2.3.5).

Når to eller flere faser optræder samtidig i et porøst medie, vil en fases evne til at strømme blive reduceret. Til beskrivelse af strømningsreduktionen indføres den empiriske permeabilitet-mætnings relation, relative permeabilitet. Den relative permeabilitet for hver enkelt fase vil falde med aftagende mætning af fasen. Formen af disse kurver kan relateres til følgende:

- Idet mætningen af en bestemt fase falder, bliver der færre porer indeholdende denne fase, så gennemstrømningsarealet mindskes.
- Under afdræning af den fugtende fase vil de største porer, hvor strømningsmodstanden er mindst, tømmes først.
- Stigning af andre fasers mætning vil øge antallet af porer, der er isoleret fra strømning.

Et eksempel på relative permeabiliteter for et to-fase system (f.eks. olie-vand) er vist i figur 3.6. Ved de residualle mætninger S_{wr} (fugtende fase) og S_{nr} (ikke-fugtende fase) er de respektive relative permeabiliteter nul, hvilket vil sige, at strømningen af fasen standser.



Figur 3.6

Typiske relative permeabilitetskurver.

Relative permeabiliteter måles på prøver i laboratoriet. Ligesom kapillarrykskurver viser relative permeabiliteter hysteres, dvs. at permeabiliteten afhænger af tidligere afdræning og opfugtning af prøven.

3.2.7 Tre-fase strømning

Ved NAPL forurening i den umættede zone er der tre faser, der kan strømme, NAPL, luft og vand. Ligesom med et to-fase system er strømning afhængig af de hydrauliske parametre for de pågældende væsker og det porøse medium, dvs. kapillarrykskurver og permeabiliteter. Men disse egenskaber er afhængige af mætningerne af tre faser. Laboratiemåling af tre-fase egenskaber er vanskelige og krævende, så derfor har man forsøgt at ekstrapolere to-fase målinger til tre-fase systemer. Tre-fase kapillarrykskurver blev undersøgt allerede i 40'erne (Leverett og Lewis)⁶. Det antoges, at vand er den fugtende fase med hensyn til olie, og olie er den fugtende fase med hensyn til luft. De fandt, at kapillarrykket mellem olie og vand, P_{cow} , og mellem olie og luft (gas), P_{coa} , kan beskrives som en funktion af henholdsvis olie- og luftmætningen i et olie-vand-luft system:

$$P_{cow} = P_o - P_w = f(S_w) \quad 3.10$$

$$P_{coa} = P_a - P_o = f(S_a) \quad 3.11$$

Det sidste kapillarryk P_{caw} kan findes som en lineær kombination af de to andre

$$P_{caw} = P_a - P_w = P_{coa} + P_{cow} \quad 3.12$$

Disse resultater bliver stadigvæk brugt i dag⁷.

Tilsvarende for relativ permeabilitet fandtes^{6,8} at

$$\begin{aligned}k_{rw} &= f(S_w) \\k_{ra} &= f(S_a) \\k_{ro} &= f(S_w, S_a)\end{aligned}\quad 3.13$$

Det betyder, at k_{rw} og k_{ra} kan bestemmes fra to-fase målinger, mens oliepermeabiliteten afhænger af de to andre faser. Kun få målinger findes af k_{ro} med tre faser til stede. I praksis vurderes k_{ro} derfor udfra måling af k_{ro} med kun olie og vand og k_{ro} med kun gas og vand. De få forsøgsdata, der findes, og flere af de modeller, der kan bruges til beregning af k_{ro} ved tre-fase strømning er blevet gennemgået⁹. Det konkluderedes, at datagrundlaget stadigvæk er utilstrækkeligt til at vurdere, hvilke modeller, der er mest velegnet.

3.3 De styrende ligninger for ikke-blandbare strømninger

Massebevarelsesligningen, hvor flere faser er til stede i et porøst medium, kan skrives

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon S_i \rho_i) = -\nabla \cdot (\epsilon S_i \rho_i \mathbf{v}_i) + q_i \quad 3.14$$

hvor ϵ er porøsiteten, S_i er mætningen af fase i , \mathbf{v}_i er porehastigheden af fase i og q_i er et kilde/dræn led. Porehastigheden \mathbf{v}_i er relateret til Darcy fluxen U_i ved

$$\epsilon S_i \mathbf{v}_i = U_i \quad 3.15$$

Antages det endvidere, at fasernes kompressibilitet kan negligeres og porøsiteten ikke ændres med tiden (strukturen er fast), kan ligning 3.14 omskrives til

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial t}(S_i) = -\nabla \cdot (\epsilon S_i \mathbf{v}_i) + q_i \quad 3.16$$

Den styrende ligning for ikke-blandbare strømninger findes ved at indsætte Darcy's ligning 3.8 i massebevarelsesligningen 3.14. For strømning af luft (a), vand (w) og olie (o) fås

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon S_i \rho_i) = \nabla \cdot \left(\frac{\rho_i k_a k_{ri}}{\mu_i} (\nabla P_i + \rho_i \mathbf{g} \nabla z) \right) + q_i \quad 3.17$$

hvor $i = a, w, o$. Ligningssystemet består af 3 massebevarelsesligninger med 6 ubekendte $S_w, S_a, S_o, P_w, P_a, P_o$ svarende til henholdsvis mætning og tryk i de tre faser.

Fasetrykkene er relateret til hinanden gennem kapillartrykkene (se afsnit 3.2.3 og 3.2.7).

$$P_{cow} = P_o - P_w \quad 3.18$$

$$P_{\text{coa}} = P_a - P_o \quad 3.19$$

Kontinuitetsbetragtninger over mætningerne giver (se ligning 3.1)

$$S_w + S_o + S_a = 1 \quad 3.20$$

Ligningerne 3.17 - 3.20 udgør det matematiske grundlag for beskrivelse af strømning af ikke-blandbare faser i den umættede zone. I den mættede zone findes der ofte ingen luft, dvs. $S_a = 0$. Strømningsligningerne for luft og olie-luft kapillartryk udgår, og dermed er der 4 ligninger til at løse for S_w , S_o , P_w , P_o .

Det skal bemærkes, at fordi både de relative permeabiliteter og kapillartryk er funktioner af mætning, er massebevarelsligningen (ligning 3.14) stærkt ikke-lineær. Det betyder, at det er vanskeligt at finde simple løsninger til disse ligninger.

3.4 Udbredelsen af LNAPL i undergrunden

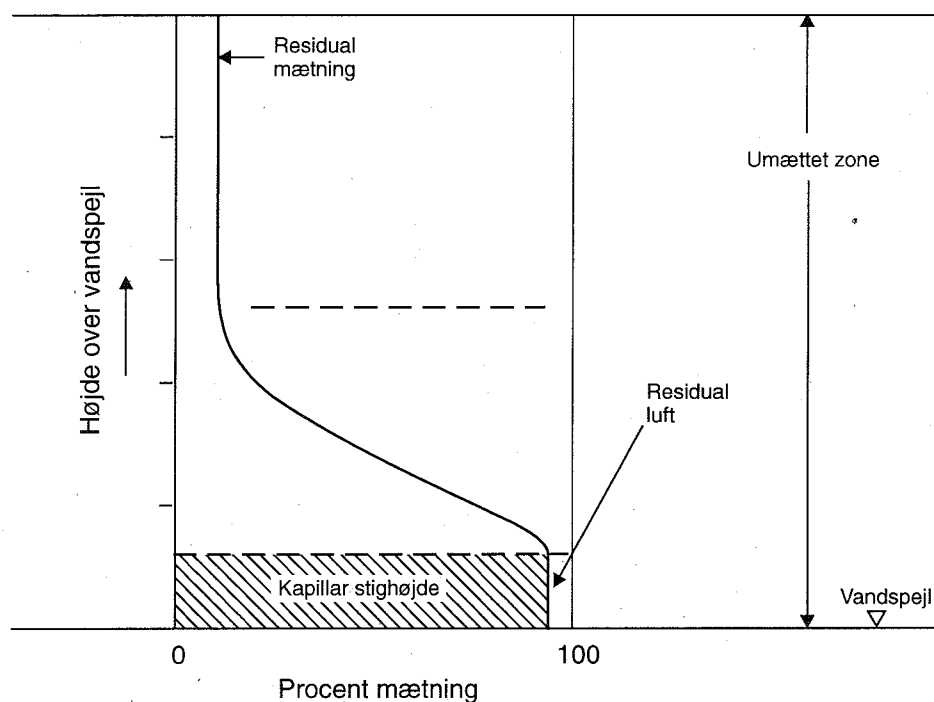
3.4.1 Erfaringer med spredning af LNAPL

Efter et udslip af LNAPL tæt ved jordoverfladen vil forureningsstoffer bevæge sig i den umættede zone påvirket af tyngdekraften, trykgradienten i LNAPL fasen og kapillarkræfterne. Hvordan en NAPL bevæger sig vil endvidere afhænge af (1) volumenet af NAPL spildet, (2) infiltrationsarealet, (3) spildets varighed, (4) NAPL'ens hydrauliske egenskaber, (5) jordens hydrauliske egenskaber og (6) strømningsforholdene.

Figur 3.7 viser den hydrostatiske fordeling af vand i den umættede zone for en homogen jord¹⁰.

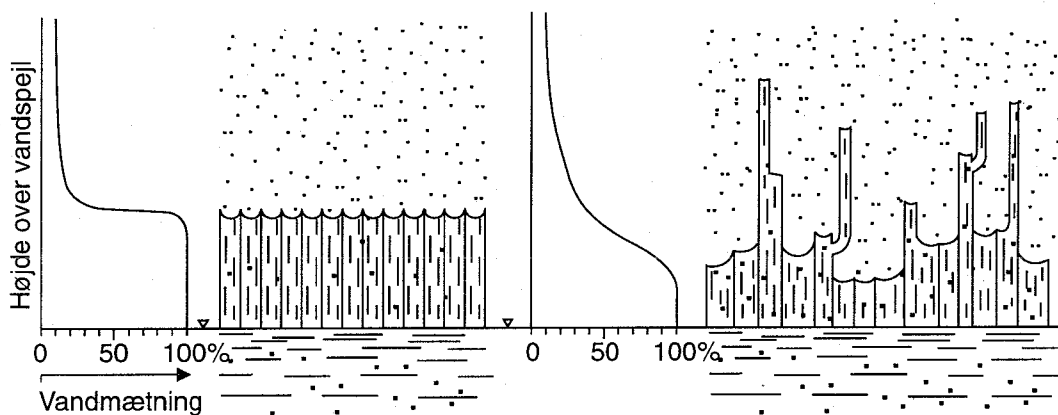
Ved grundvandsspejlet er vandtrykket lig atmosfæretrykket. I vandet over grundvandsspejlet er der ligevægt mellem kapillarkræfter og tyngdekraften, dvs. at vandtrykket falder med højden, kapillartrykket $P_a - P_w$ stiger og derfor falder vandmætningen. Under hydrostatiske forhold afspejler vandfordeling faktisk vand-luft kapillartrykskurven, hvor tryk er omregnet til ækvivalent vandsøjlehøjde. I figuren vises en kapillarzone ("capillary fringe" på engelsk). Tykkelsen af zonen kaldes den kapillare stighøjde og svarer til bobletrykket eller indgangstrykket (entry pressure) omregnet til vandsøjlehøjde. Stighøjden varierer fra få cm i groft sand og grus til nogle meter i silt og ler. Fordelingen af vandet afhænger af porestørrelsesfordelingen, som vist i figur 3.8.

I figur 3.9 ses resultatet af en undersøgelse af strømning og fordeling af en LNAPL i en jordsøjle¹¹. Figur 3.9a viser den oprindelige situation med kun vand og luft. Som vist i figur 3.9b fortrænger olien luft i den øverste del af jorden, hvor vandet er immobil.



Figur 3.7

Hydrostatisk fordeling af vand i en umættede zone¹⁰.

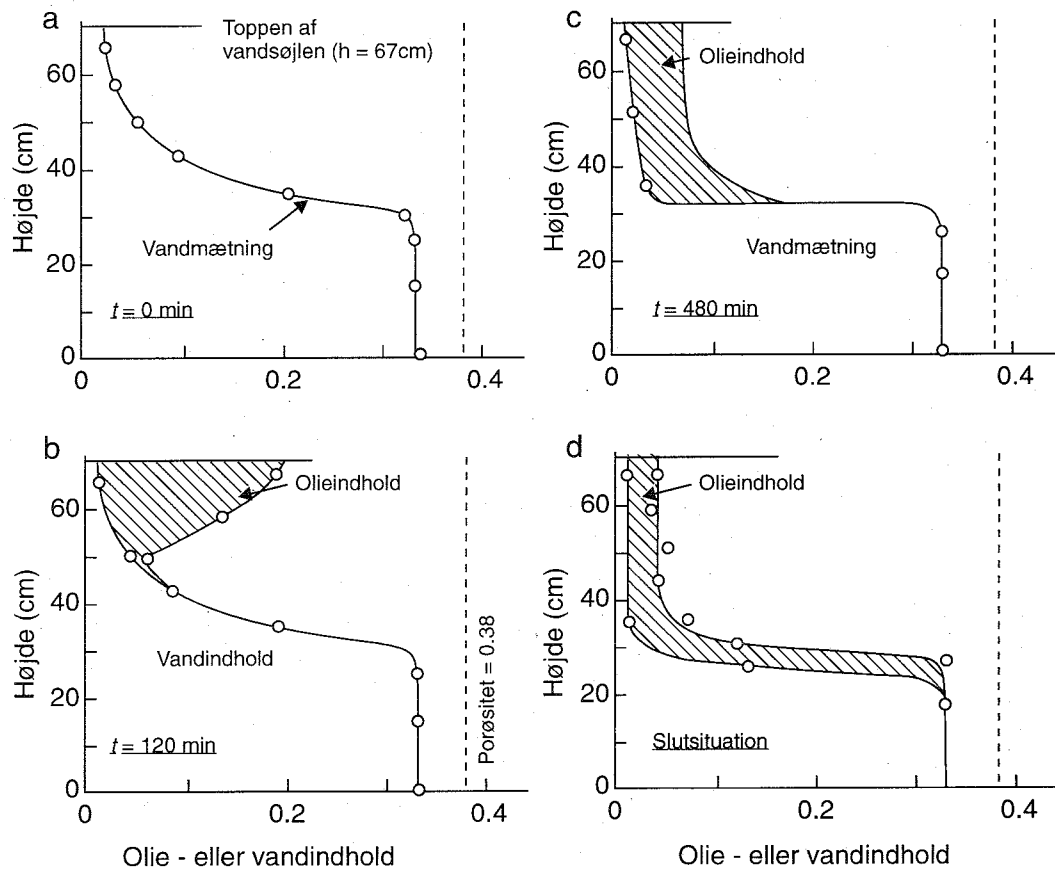


Figur 3.8

Relation mellem kapillartrykskurve og poregeometri.

Ved høje olie-strømningshastigheder i grove jordlag vil olien bevæge sig som en skarp front (stempel-strømning). Ved lavere hastigheder i fin jord vil oliefronten være mere diffus (som vist i figuren) forårsaget af kapillarkræfterne. Længere nede i søjlen blev noget af vandet også fortrængt af olien. Når fronten når ned til den kapillære zone, vil olie begynde at akkumulere (se figur 3.9c). Efterhånden som olien bygger op over kapillarvandspejlet, vil trykket i oliefasen stige og fortrænge vand i den kapillar zone. Den endelige fordeling af vand og LNAPL (og luft) er vist i figur 3.9d. Det skal bemærkes, at meget af olien holdes tilbage over hele tykkelsen af den umættede zone som en residual mætning. Den residuale mætning kan variere mellem

0,05 og 0,30 afhængig af jordtypen. Størrelsen af den residuale oliemætning bestemmer hvor meget af et oliespild, der holdes tilbage i den umættede zone, hvor dybt den kan nå, og dermed hvor meget af olien, der når grundvandet.



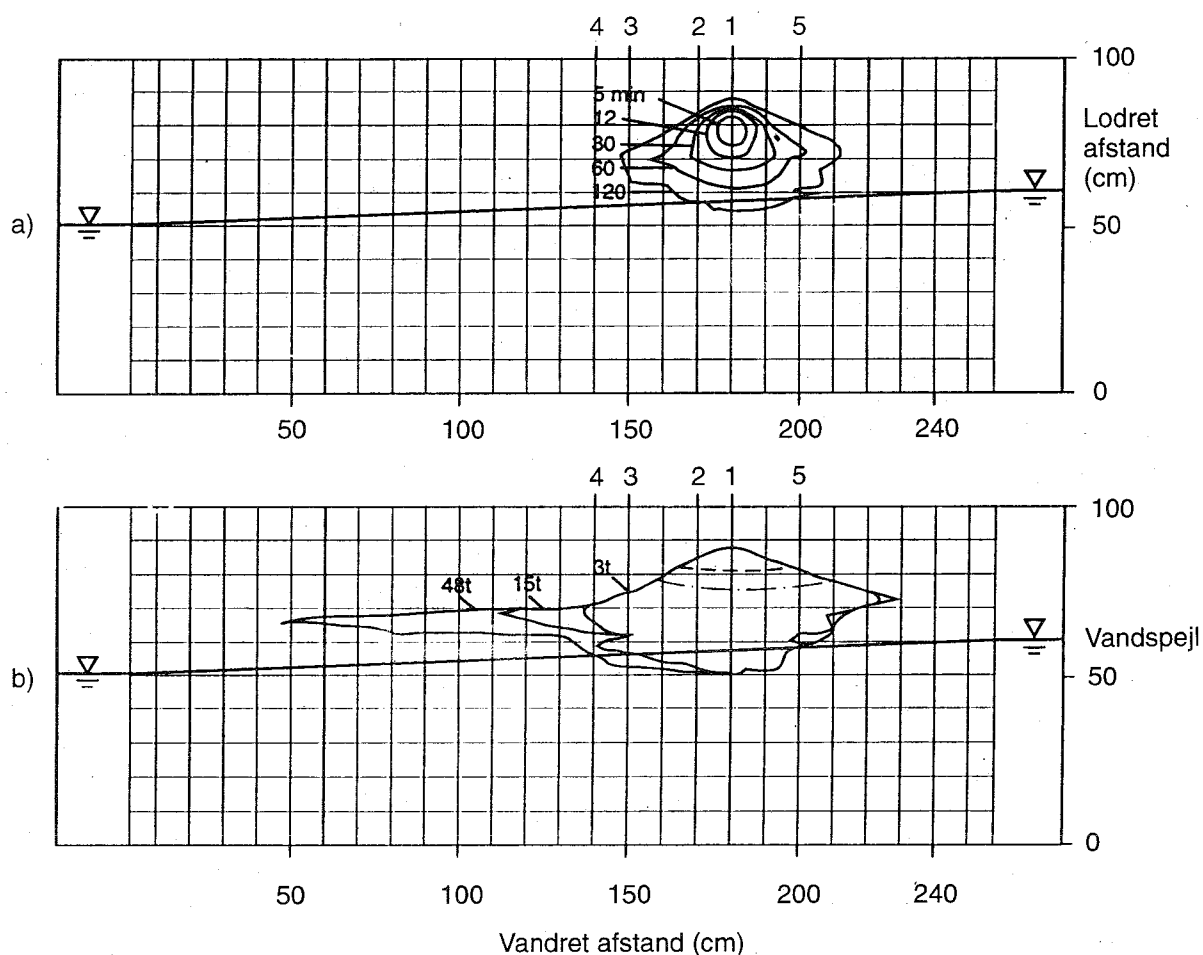
Figur 3.9
Lodret fordeling af en NAPL puls i en sandsøjle¹¹.

I et to-dimensionalt forsøg¹² vises, hvordan LNAPL spild fra en punktkilde strømmer over et hældende grundvandsspejl (figur 3.10).

Olien strømmer lodret under påvirkning af tyngdekraften og trykgradienten, men bevæger sig også lateralt under trykgradienten og kapillarkræfterne. Når fronten når kapillarvandsspejlet, bliver den bremset på grund af den høje vandmætning og dermed lave oliepermeabilitet. Olien strømmer langs kapillarvandsspejlet i stedet for, drevet af den hydrauliske gradient. Olien bevæger sig i en zone ovenpå kapillarvandsspejlet, hvor oliepermeabilitet er høj og luften er nem at fortrænge. Oliefanen danner en linse eller "pandekage" på grundvandsspejlet. Tykkelsen af linsen bestemmes af ligevægten mellem tyngdekraft og kapillarkraft.

3.4.2 Effekt af fluktuerende vandspejl

Strømning af en LNAPL i grundvandszonen kompliceres af stigning og fald af grundvandsspejlet igennem året. Figur 3.11a viser en olie pandekage, som



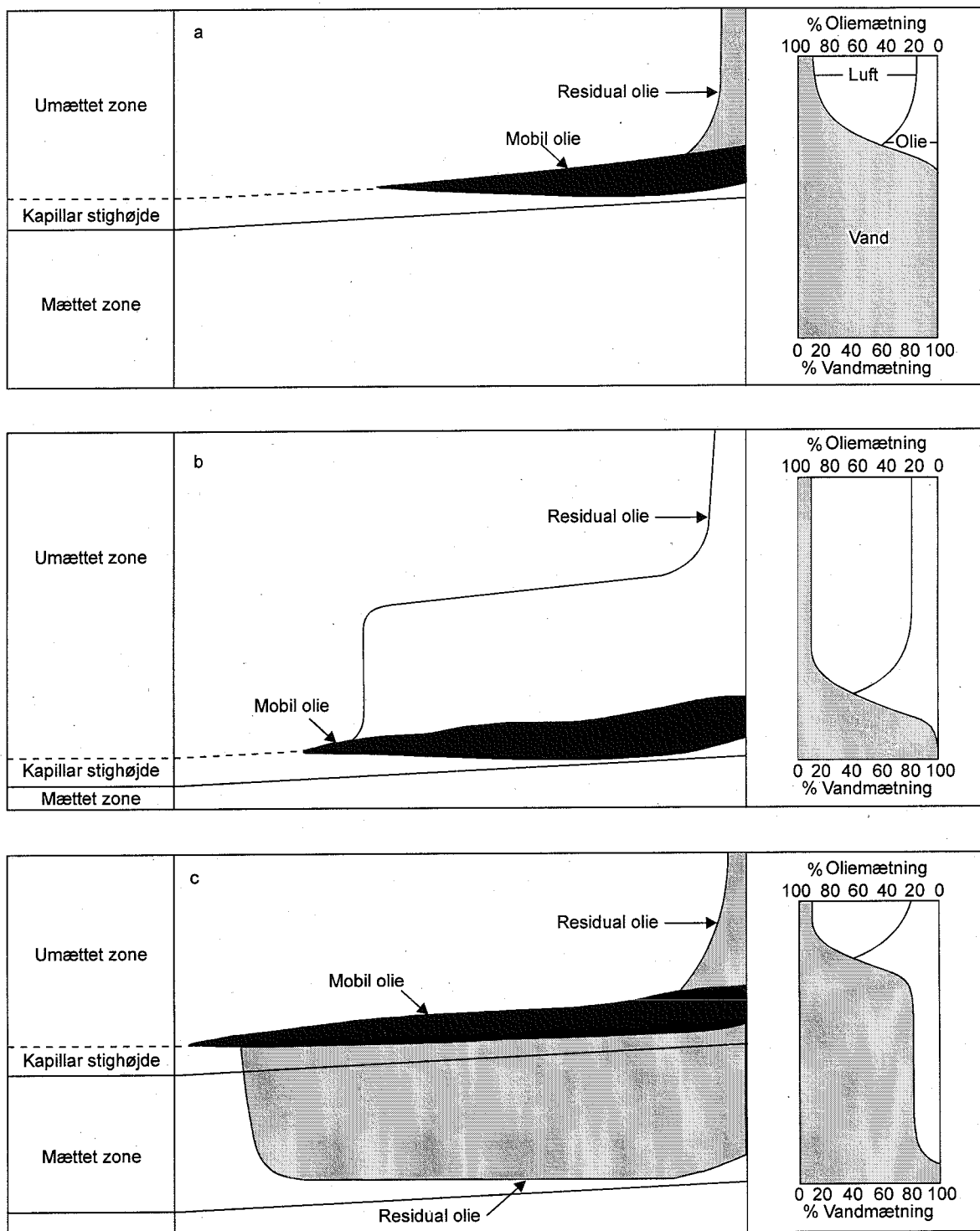
Figur 3.10

Oliefasen på et hældende grundvandsspejl. Udvikling efter (a) 5, 12, 30, 60, 120 minutter og (b) 3, 15, 48 timer¹².

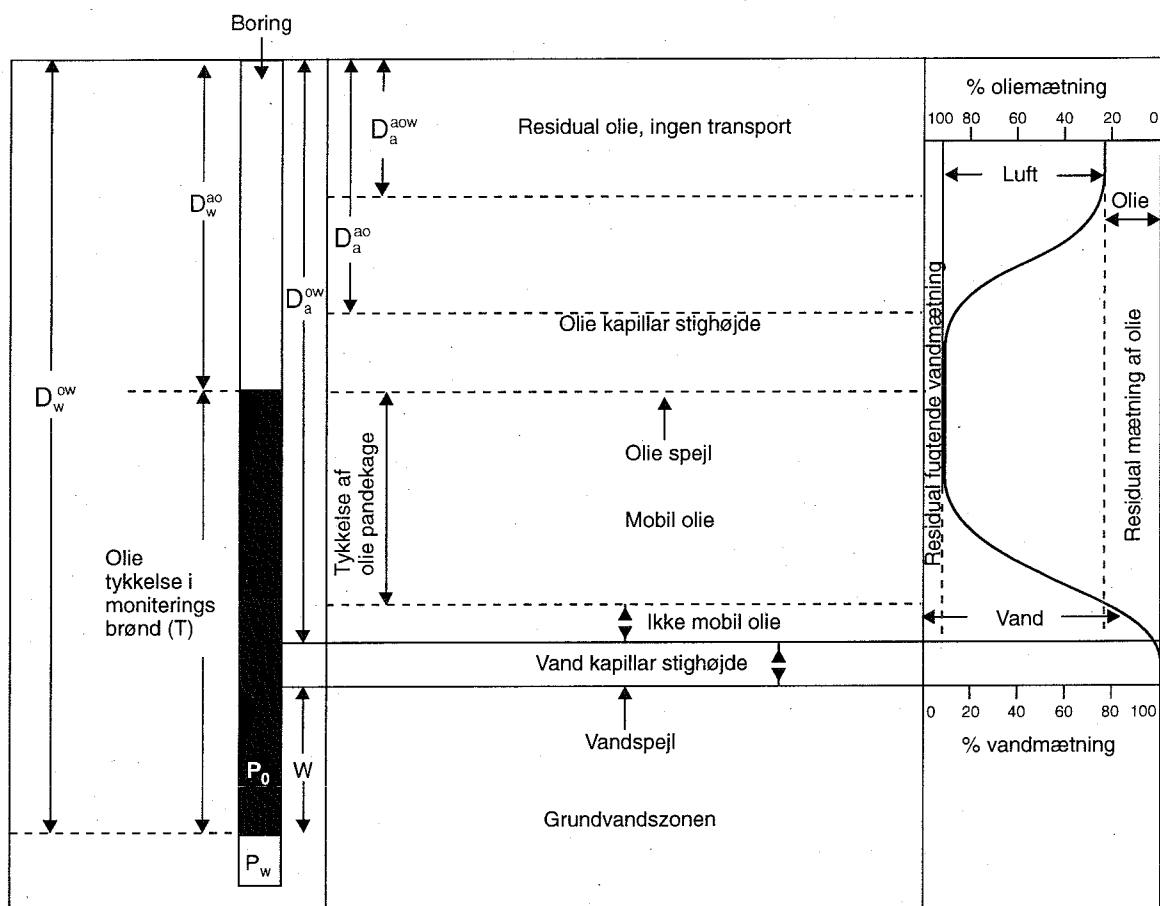
har bredt sig oven på det kapillare vandspejl¹³. Pandekagen indeholder mobilt olie, hvorimod olien længere oppe i den umættede zone er ved residualmætning. Når grundvandsspejlet falder, følger oliefanen med, men noget af den olie bliver fanget som residualmætning ovenpå den mobilt olie (se figur 3.11b). Den residualle olie bliver tilbageholdt i porerne, selvom vandspejlet stiger igen (se figur 3.11c). Hermed bliver olien også mere tilgængelig for opløsning i det strømmende grundvand.

3.4.3 Estimation af tykkelsen af en LNAPL pandekage

I forbindelse med oprydning og kortlægning af et LNAPL udslip, kan det være relevant at beregne tykkelsen af mobilt LNAPL ovenpå grundvandsspejlet. Der er udviklet flere forskellige metoder til at estimere volumen af LNAPL, som kan oppumpes^{5,14}. De to refererede metoder er baseret på målinger af kapillartryksskurve og LNAPL-tykkelsen i en observationsboring. Ved at anvende Brooks & Corey's formel³ for kapillartryksskurverne kunne Farr et al.⁵ beregne et analytisk udtryk for volumen af fri olie (se figur 3.12).



Figur 3.11
Effekt af faldende og stigende grundvandsspejl¹³.



Figur 3.12

Fordeling af olien i en observationsbrønd og frit grundvandsmagasin¹³.

Grundvandsspejlet i et grundvandsreservoir findes der hvor vandtrykket er lig det atmosfæriske tryk. Ud fra hydrostatisk ligevægt skal vandtrykket i brønden og det nærliggende porøse medium være lige store, og dermed kan olietykkelsen i brønden, T , og vandniveauet i det porøse medium, W , relateres ved

$$\rho_w W = \rho_o T \quad 3.21$$

Figur 3.12 viser, at T også er forskellen mellem dybden til olie-vand skillefladen D_w^{ow} og dybden til olie-luft skillefladen D_w^{ao} .

I reservoiret kan dybden til toppen af oliens kapillarzone D_a^{ao} og toppen af vandets kapillarzone D_a^{ow} beregnes således

$$D_a^{ao} = D_w^{ao} - \frac{P_d^{ao}}{\rho_o g} \quad 3.22$$

$$D_a^{ow} = D_w^{ow} - \frac{P_d^{ow}}{(\rho_w - \rho_o) g} \quad 3.23$$

hvor P_d^{ao} og P_d^{ow} er indgangstryk i Brooks & Corey formelen for henholdsvis olie-luft og olie-vand.

Ligning 3.23 kan omskrives til

$$D_a^{ow} = D_w^{ao} + T - \frac{P_d}{(\rho_w - \rho_o)g} \quad 3.24$$

Hvis olien er under tension, er der ikke noget fri olie og dermed ingen olie i brønden. Men hvis poretrykket af olien er positivt, $D_a^{ow} > D_w^{ao}$, fås

$$T \geq \frac{P_d^{ow}}{(\rho_w - \rho_o)g} \quad 3.25$$

Volumenet af fri olie per arealenhed i den umættede zone kan så beregnes ved

$$V_o = \varepsilon \left[\int_{D_a^{owa}}^{D_a^{ow}} (1 - S_w) dz - \int_{D_a^{owa}}^{D_a^{ao}} (1 - (S_w + S_o)) dz \right] \quad 3.26$$

hvor D_a^{owa} er toppen af zonen, hvor oliemætningen er større end residualen.

Ved at bruge Brooks & Corey's udtryk fås:

$$V_o = \frac{\varepsilon(1 - S_{wr})D}{(1 - \lambda)} \left[\lambda + (1 - \lambda) \left(\frac{T}{D} \right) - \left(\frac{T}{D} \right)^{1 - \lambda} \right] \quad 3.27$$

hvor

$$D = \frac{P_d^{ow}}{(\rho_w - \rho_o)g} - \frac{P_d^{ao}}{\rho_o g}$$

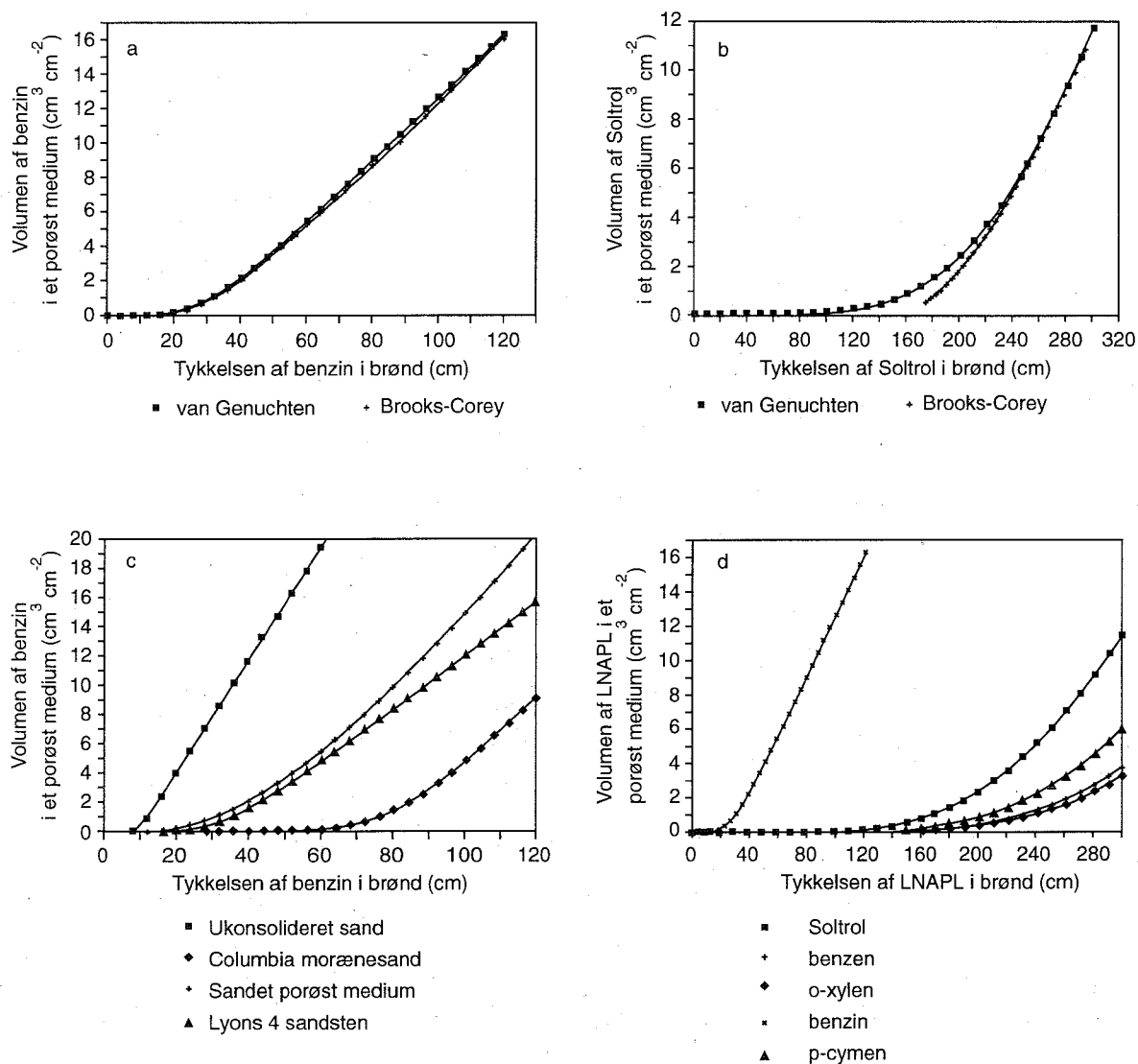
$$T = D_w^{ow} - D_w^{ao}$$

og λ er porefordelingsparameteren i Brooks & Corey's formel (se formel 3.5).

Beregningerne forudsætter, at Brooks & Corey's formel er gældende. Mere væsentligt er, at højden af grundvandsspejlet antages at være konstant og at jorden antages at være homogen.

Et tilsvarende udtryk baseret på van Genuchten's formel 3.7 kan ikke beregnes analytisk og integralet i formel 3.26 skal evalueres numerisk.

Figurerne 3.13a -d sammenligner volumen af LNAPL'en for forskellige væsker og porøse medier med den tilsvarende LNAPL tykkelse i en nærliggende brønd.



Figur 3.13

(a) Volumenet af benzin i en sandsten (Lyons 4) baseret på van Genuchten og Brooks-Corey formler, (b) Volumenet af Soltrol (forsøgssolie) i en sandsten (Lyons 4) baseret på van Genuchten og Brooks-Corey formler, (c) Volumenet af LNAPL i en sandsten (Lyons 4) for forskellige væsker fra tabel 3.3 baseret på van Genuchtens formel, (d) Volumenet af benzin i forskellige porøse medier baseret på van Genuchtens formel, se tabel 3.2.

Det skal bemærkes at et meget lille volumen i jorden (figur 3.13a) kan svare til et relativt tykt lag i brønden. Forskellen ved at bruge Brooks-Coreys formel i forhold til van Genuchten's er at Brooks-Coreys formel indeholder et endeligt indgangstryk ("entry pressure") mens indgangstrykket i van Genuchtens udtryk er tilnærmelsesvis nul. Det betyder at LNAPL ikke ses i brønden, medmindre et kritisk volumen i jorden overskrides. Ved van Genuchtens udtryk er forholdet mellem LNAPL volumen og LNAPL tykkelse i brønden derimod kontinuert. Forskellen ses tydeligt i figur 3.13b.

Fordelingen af en LNAPL i en bestemt jordart er klart afhængig af dens kapillære egenskaber, samt LNAPL'ens grænsefladespændinger og densitet. Påvirkningen af disse egenskaber på forholdet mellem LNAPL i jorden og i brønden illustreres for forskellige jord- og væsketyper i figur 3.13c-d, svarende til jordtyper og væsker fra tabel 3.1 - 3.3.

Tabel 3.3 Densiteter og grænsefladespændinger for forskellige væsker.

Væske	Densitet ρ (g cm ⁻³)	Grænsefladespænding	
		luft-olie	olie-vand
		σ_{ao} (dynes cm ⁻¹)	σ_{ow} (dynes cm ⁻¹)
Benzin (frisk)	0,74	20,2	12,2
Benzin (gammel)		22,5	9,8
Soltrol	0,785	24,2	44,2
Benzen	0,879	28,9	35,0
o-Xylen	0,8573	30,53	36,1
p-Cymen	0,88	28,09	36,4

3.4.4 Heterogen jord

Den foregående diskussion har koncentreret sig om homogen jord, men naturlig aflejring er sjældent homogen. I den umættede zone kan fri olie strømme i sprækker og makroporer, og derved meget hurtigt nå ned til grundvandet. I modsætning hertil holder lav-permeable linser og lag olien tilbage, og giver mere lateral strømning. Den øgede strømningsmodstand i de fine lag skyldes både den lavere absolutte permeabilitet og den lavere relative permeabilitet forårsaget af højere vandindhold. Fordi olien er den fugtende fase i forhold til luft kan der også forventes en "kapillær barriere"-effekt når et finere lag overlejrer et groft lag. For den samme lagdeling kan der også opstå såkaldte "fingerstrømning" i den umættede zone. Oliefronten bliver ustabil og olie strømmer i nogle isolerede kanaler eller fingre.

3.5 Udbredelse af DNAPL i undergrunden

Figur 3.2 viser et eksempel, hvor lerlaget under det øverste grundvandsmagasin er opsprækket, så det ikke længere er impermeabelt. Hvis der ophobes nok DNAPL oven på lerlaget, kan DNAPL'en trænge ned i sprækkerne i lerlaget og give anledning til en forurening af det underliggende grundvandsmagasin med fri fase og med opløste forureningskomponenter. Den nedadgående transport af DNAPL kan også standses af et mindre permeabelt lag. I det følgende opstilles nogle beregningsmetoder til estimation af poolhøjder på lavpermeable lag og til beregning af den nødvendige poolhøjde for at en DNAPL vil trænge ind i en given sprække.

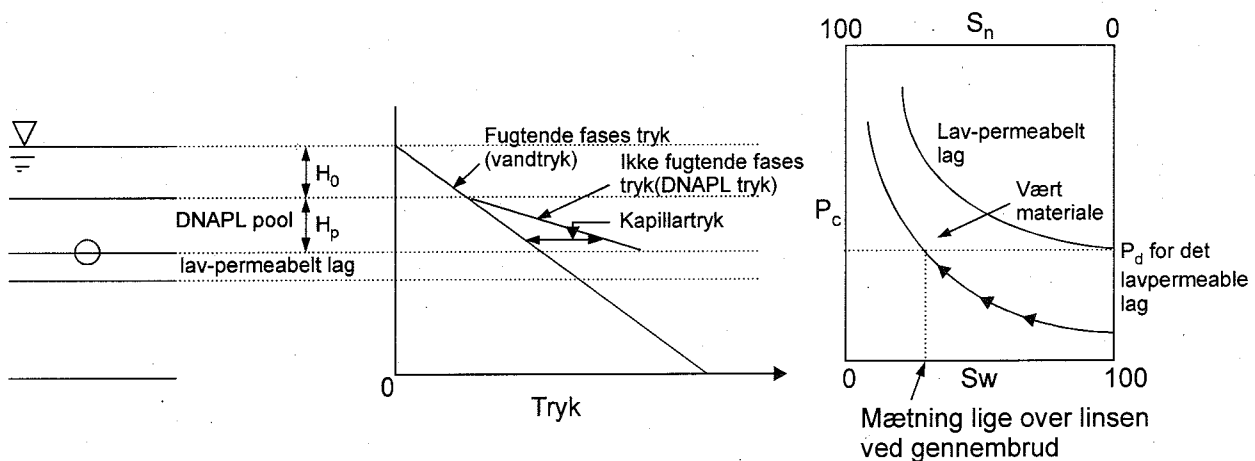
3.5.1 Beregning af den vertikale transport

En metode til beskrivelse af "bremsningen" af den nedadgående transport af DNAPL ved møde med et lavpermeabelt lag er illustreret i figur 3.14, hvor også trykfordelingen i den fri fase og i vandfasen er skitseret². Det lavpermeable lag vil have et vist bobletryk, som kapillartrykket ved skillefladen skal

overskride for at DNAPL'en kan trænge ind i det lavpermeable lag. Udfra en almindelig trykbalance kan udledes følgende udtryk for den nødvendige højde af den separate fase (poolhøjden):

$$H_p = \frac{P_d}{\Delta \rho g} \quad 3.28$$

hvor H_p er højden af poolen, P_d er bobletrykket, $\Delta \rho$ er densitetsforskellen mellem den separate fase og vandet og g er tyngdeaccelerationen.



Figur 3.14

Skitse af DNAPL beliggende ovenpå en lavpermeabel linse, og den tilhørende hydrostatiske trykfordeling. Desuden er skitseret kapillartrykskurver for henholdsvis det grove og det fine lag².

Bobletrykket findes udfra kapillartrykskurven for det lavpermeable lag, som vist i figur 3.14. Kender man desuden kapillartrykskurven for det overliggende lag, kan man finde residualmætningen af den separate fase umiddelbart over det lavpermeable lag, hvilket også er skitseret i figur 3.14.

3.5.2 Transport af separat fase i sprækket media

En relevant problemstilling for sprækket ler er under hvilken omstændighed, at en separat fase i det sekundære grundvandsmagasin vil trænge ned igennem den sprækkede ler og forurene det primære grundvandsmagasin. Det følgende afsnit omhandler kun transport af separate faser i sprækket media. I afsnit 6.3 vil sprækketransport af stoffer opløst i vand blive beskrevet. I den sammenhæng vil typiske sprækkede medier, deres sprækkeorientering, sprækketykkelse og permeabilitet blive beskrevet.

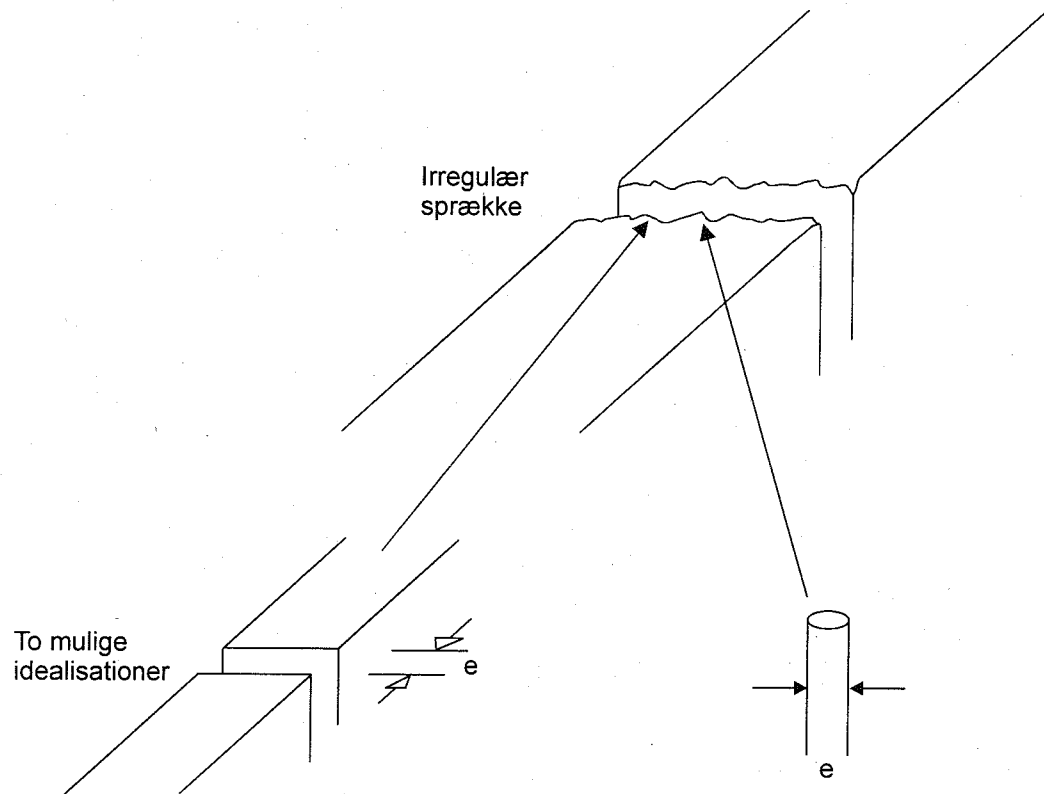
Figur 3.15 illustrerer en irregulær, ru sprække i en porøs bjergart¹⁵.

For at beregne bobletrykket for en sprække forudsættes det ofte, at sprækkens geometri kan simplificeres med parallelle plader eller med rør. Under forudsætning af at sprækkerne ligner parallelle plader kan bobletrykket

beregnes ud fra følgende ligning:

$$P_d = \frac{2\sigma}{e} \quad 3.29$$

hvor P_d er bobletrykket, σ er overfladespændingen mellem de to faser og e er afstanden mellem de parallelle plader. Antager man istedet, at sprækkerne ligner rør, får man følgende ligning:



Figur 3.15
Skitse af en irregulær sprække og to mulige idealisationer¹⁵.

$$P_d = \frac{4\sigma}{e} \quad 3.30$$

Disse to geometrier angiver to ekstremer. I praksis er bobletrykket for en irregulær sprække imellem disse to yderpunkter. De videre beregninger i dette afsnit forudsætter, at sprækkerne geometrisk ligner parallelle plader. Denne forudsætning giver anledning til det mindste bobletryk og der vil derfor være sprækker, som de videre beregninger viser kan blive invaderet af den separate fase, som ikke vil blive det i virkeligheden.

For at den separate fase kan trænge ind i en sprække, skal kapillartrykket ved sprækken overskride bobletrykket for den aktuelle sprække. Figur 3.16a viser en skitse af en DNAPL pool på et lavpermeabelt lag med en sprække og den tilhørende hydrostatiske trykfordeling for poolen og det overliggende vand er vist i figur 3.16b.

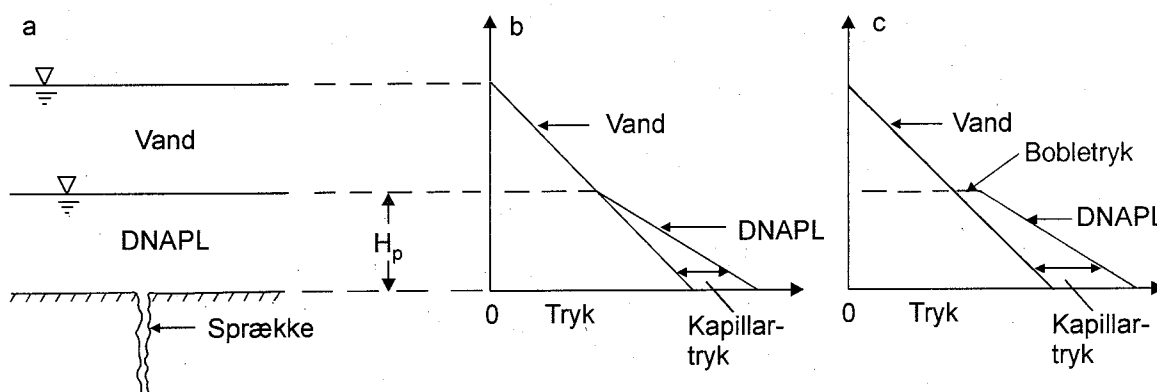
Ved en almindelig trykbalance kan man udlede følgende udtryk for den nødvendige poolhøjde, for at den separate fase trænger ind i en given sprække:

$$H_p = \frac{2\sigma}{\Delta\rho g e} \quad 3.31$$

hvor H_p er poolhøjden, $\Delta\rho$ er densitetsforskellen mellem den separate fase og vandet og g er tyngdeaccelerationen.

Ovenstående udtryk til beregning af poolhøjden gælder, når man har en pool, hvor kapillartrykket på oversiden af poolen er nul. Det vil være tilfældet, når toppen af poolen sidst har været under dræneringsbetingelser. Er toppen af poolen derimod under fugtningsbetingelser (se afsnit 3.2.3 og figur 3.4 og 3.5), så svarer kapillartrykket på oversiden af poolen til bobletrykket for det porøse medie og man får istedet den trykfordeling, der er vist i figur 3.16c. Højden af poolen kan i dette tilfælde beregnes som:

$$H_p = \frac{2\sigma}{\Delta\rho g e} - \frac{P_d}{\Delta\rho g} \quad 3.32$$



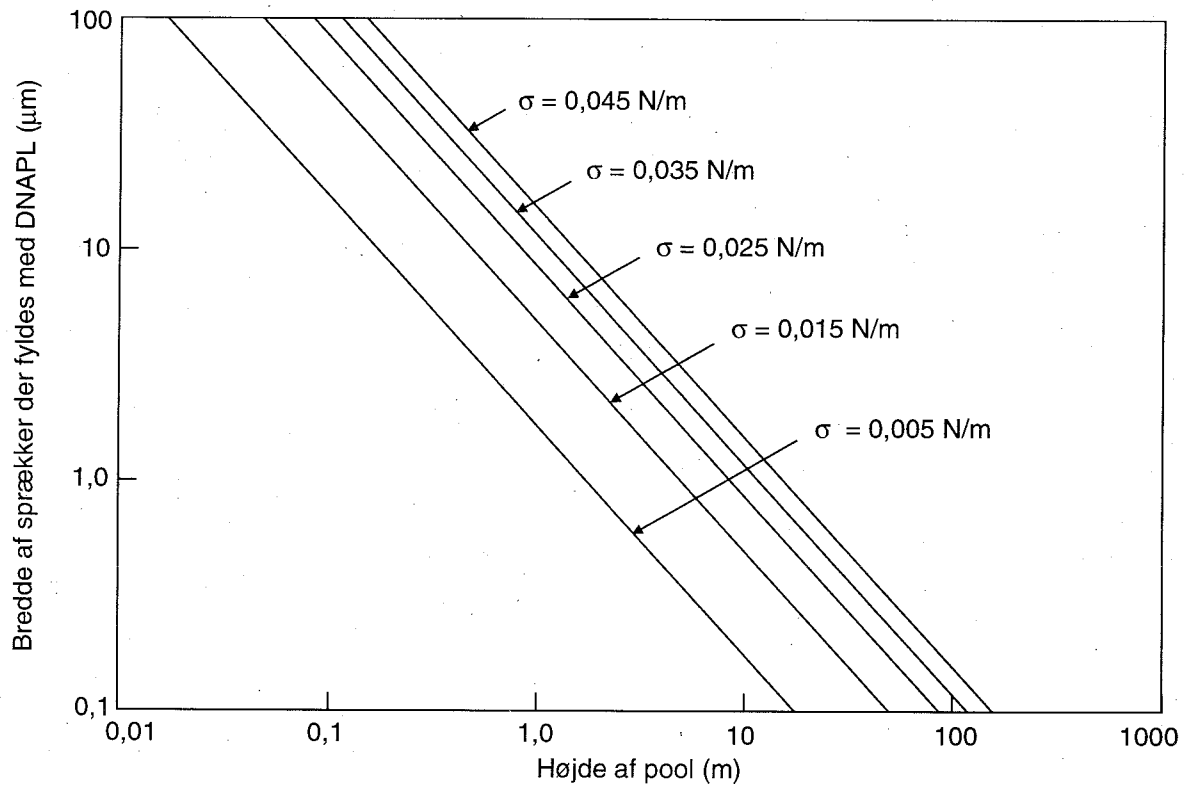
Figur 3.16

(a) DNAPL pool over en sprække. (b) hydrostatisk trykfordeling i tilfældet hvor DNAPL'en i det porøse media er under opfugtnings betingelser. (c) hydrostatisk trykfordeling i tilfældet, hvor DNAPL'en i det porøse media er under drænerings betingelser¹⁵.

For groft sand er bobletrykket ret lille og forskellen på de to udtryk er uden betydning.

Det skal bemærkes, at udtrykkene til beregningen af H_p er uafhængige af beliggenheden af poolen i forhold til vandspejlet. Det skal også bemærkes, at udtrykkene kun gælder, når vandet i sprækkerne på en eller anden måde er i forbindelse med vandet over poolen. Hvis der pumpes fra et underliggende sandlag for at fjerne den separate fase i sprækkerne, vil den separate fase påføres en trykgradient og den separate fase vil kunne trænge ind i mindre sprækker, end hvis der ikke blev pumpet.

Figur 3.17 illustrerer sammenhængen mellem aperturen (bredden) af sprækkerne, hvor den separate fase trænger ind, og poolhøjden under forudsætning af, at ligning 3.31 gælder. Det er forudsat, at densiteten af den separate fase er 1600 g L^{-1} (svarende til densiteten af tetrachlorethylen). Der er i figuren vist flere kurver svarende til forskellige overfladespændinger. Overfladespændingen for tetrachlorethylen er $0,045 \text{ N m}^{-2}$.



Figur 3.17

Aperaturen af sprækker, der invaderes af PCE, som funktion af poolhøjden, og overfladespændingen¹⁵.

Figuren viser, at der ikke skal ret høje pools til for at den separate fase trænger ned i sprækker på eksempelvis $100 \mu\text{m}$, hvorimod det kræver urealistisk høje pools for, at den separate fase trænger ned i sprækker mindre end $1 \mu\text{m}$. For opsprækket moræneler er der fundet typiske sprækkebredder på $30\text{--}70 \mu\text{m}$ (se afsnit 6.3). Det ses tydeligt af figuren, at tykkelsen af sprækkerne, som den separate fase kan trænge ned i, afhænger af overfladespændingen. Nogle afværgeteknikker til oprensning af spild af separate faser i jord og grundvand indebærer en injektion af eksempelvis methanol eller overfladeaktive stoffer. Disse stoffer vil reducere overfladespændingen for den separate fase, hvorved den separate fase vil kunne trænge ned i mindre sprækker end tidligere.

I praksis er der grænser for, hvor høj en pool kan være. Høje pools vil normalt kræve en fysisk afgrænsning af poolens horizontale bevægelse, hvilket kan være tilfældet, hvis der eksempelvis er en fordybning i lerlaget. Under tilførsel af DNAPL, kan der dog være en sammenhængende søjle af DNAPL, som er højere end poolen, og derfor giver anledning til at indtrængningstrykket overskrides.

3.5.3 Forsøg med DNAPL transport

Forsøg med DNAPL transport kan opdeles i to grupper. Den ene gruppe indeholder de laboratorieforsøg, der er udført under kontrollerede forhold i relativt store fysiske modeller. De er typisk 2-dimensionelle og det porøse medium er pakket, så det enten er fuldstændigt homogent, eller, så det indeholder kontrollerede inhomogeniteter. Den anden gruppe er feltforsøgene. De adskiller sig fra laboratorieforsøgene ved, at det porøse medie er naturligt, dvs. at det indeholder de naturlige inhomogeniteter, som der altid vil være i et naturligt sediment. I det følgende vil eksempler på begge typer blive gennemgået.

Laboratorieforsøg

Et laboratorieforsøg blev udført, hvor tetrachlorethylen blev infiltreret i en celle pakket med 4 forskellige typer sand¹⁶. Opbygningen af cellen og lokaliseringen af de forskellige sandlag er vist i figur 3.18.

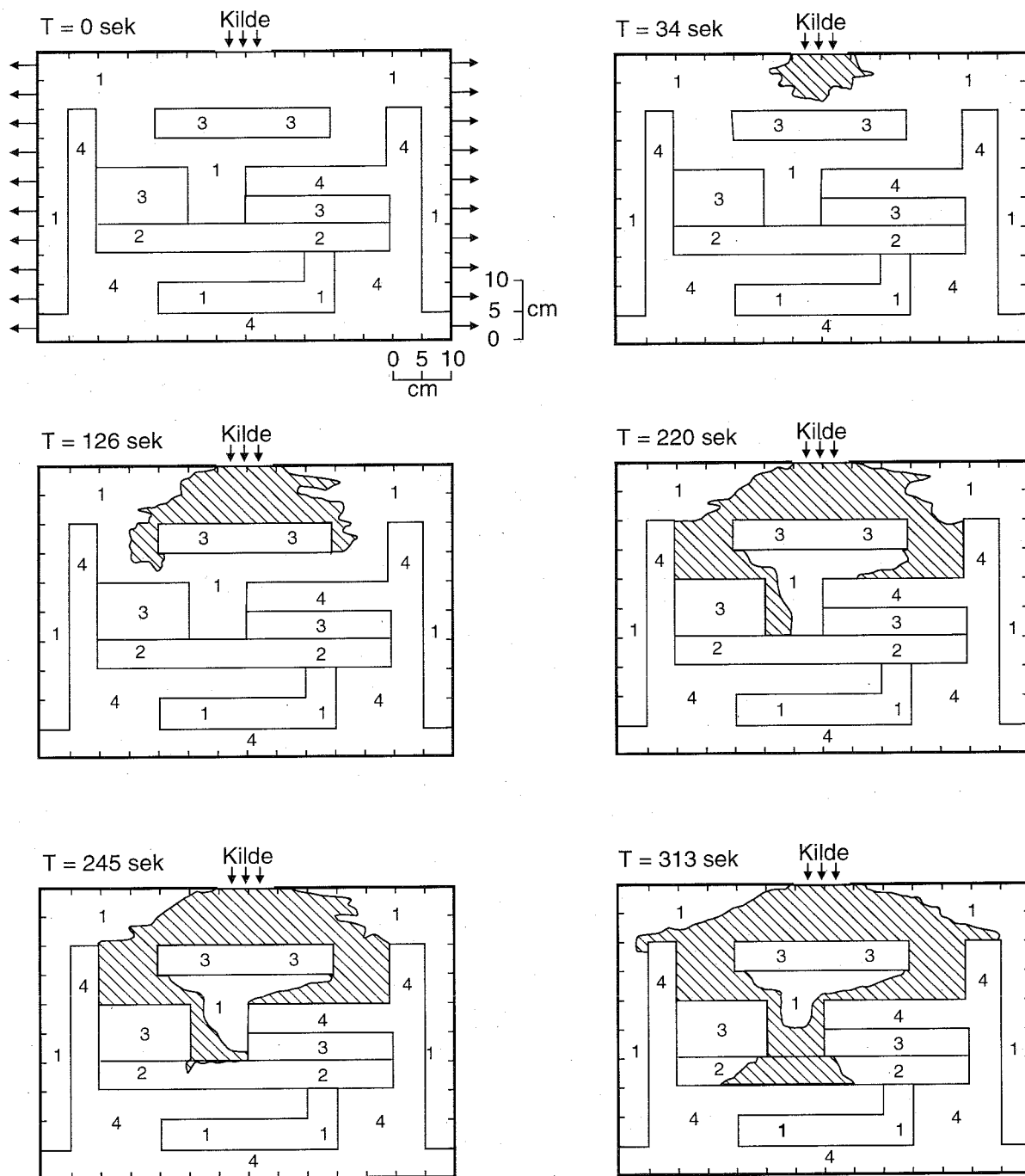
Permeabiliteten for de 4 typer sand var: sand 1 (# 16 Silica) $5,04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, sand 2 (# 25 Ottawa) $2,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, sand 3 (# 50 Silica) $5,26 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ og sand 4 (# 70 Silica) $8,19 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$. Kapillartrykskurver blev bestemt for de 4 typer sand. Figur 3.18 viser lokaliseringen af tetrachlorethylen til 5 forskellige tidspunkter. Lokalisering af tetrachlorethylen er baseret på visuelle observationer. Generelt set følger tetrachlorethylen den forventede transportmønstre. Den spreder sig i den groveste af sandtyperne (sand 1) og til sidst i forsøget trænger den ned i sand 2. De fineste af sandtyperne (sand 3 og 4) bliver ikke på noget tidspunkt invaderet af tetrachlorethylen, hvilket skyldes, at bobletrykket for de 2 sandtyper ikke på noget tidspunkt bliver overskredet.

En del af de traditionelle laboratorieforsøg er udført i sandkasser, hvor man selvfølgelig ikke kan kigge ind i sandet og undersøge transportprocesserne på kornstørrelsesskala. Der er imidlertid udført nogen laboratorieforsøg, hvor det porøse medie kun er et sandkorn bredt, og hvor man kan studere processer på kornstørrelsesskala^{17,18}. Disse forsøg er meget illustrative, men vil ikke blive beskrevet her.

Feltforsøg

På en feltlokalitet på Canadian Forces Base Borden ved Alliston, Ontario, er der blevet udført 4 forsøg, hvor der er blevet udført DNAPL spild i den umættede zone¹⁹ eller mættede zone^{20,21,22}. Alle spildene er blevet kortlagt i detaljer enten ved opgravning eller ved jordkerner og forskellige geofysiske metoder. Desuden er der blevet analyseret på utallige jordprøver til bestemmelse af variationer i residual koncentrationen af DNAPL og permeabiliteten. I tre af forsøgene blev der spildt tetrachlorethylen og i det sidste blev der spildt en blanding af tetrachlorethylen, trichlorethylen og chloroform.

I den umættede zone blev der udført to spild på 6 L tetrachlorethylen¹⁹. Det ene blev udført som et meget hurtigt spild, der kun varede 1,5 minut og det andet var et langsomt spild med en varighed på 100 minutter. Udgravningen af de to spild afslørede, at residual DNAPL var fordelt på en meget fin skala i nogle tynde lag eller zoner med tykkelser på nogle få millimeter. DNAPL fulgte de synlige småskala variationer, der var i geologien. Figur 3.19 viser en grov skitse af udbredelsen af de to spild.



Figur 3.18

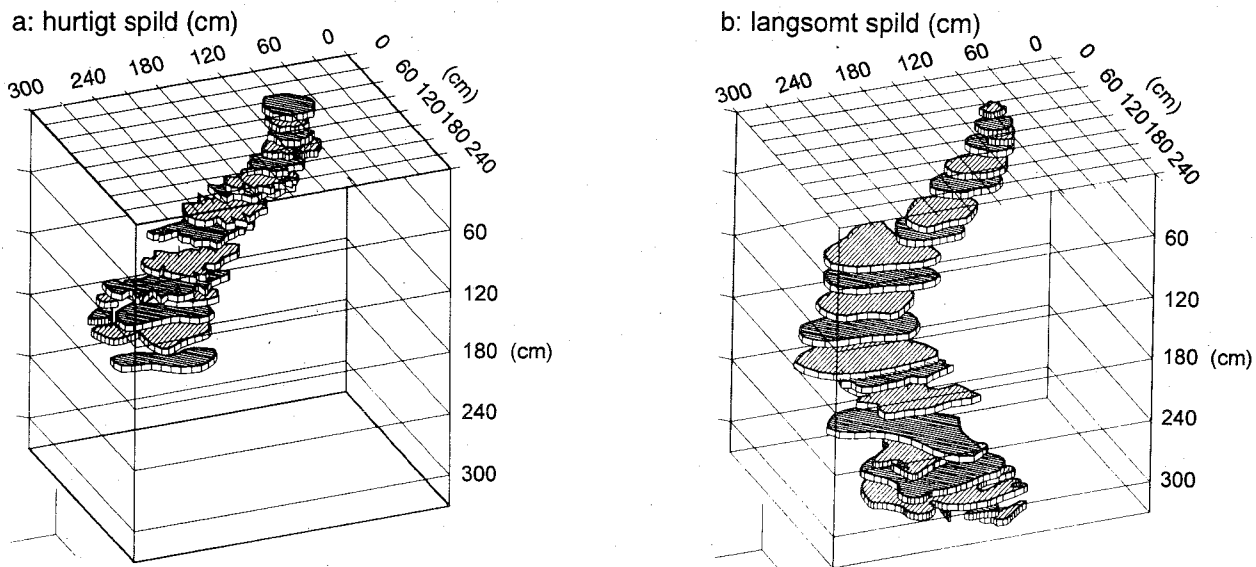
Skitse af spredningen af tetrachlorethylen i sandboxen til forskellige tidspunkter¹⁶. Permabiliteten de 4 typer sand var:

sand 1 (# 16 Silica) $5,04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, sand 2 (# 25 Ottawa) $2,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, sand 3 (# 50 Silica) $5,26 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ og sand 4 (# 70 Silica) $8,19 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ ⁽¹⁹⁾.

Den horizontale spredning af de to spild når omkring 2 m væk fra spildpunktet. Det langsomme spild nåede 3,2 m ned, hvor imod det hurtige spild kun nåede ned til en dybde på 2 m. Residual koncentrationerne målt på 2 cm³ store jordprøver varierede mellem 0,1 og 9 % af total volumenet (størst for det langsomme spild). Det overraskende ved disse små spild på 6 L tetrach-

lorethylen er hvor meget de spreder sig og hvor langt ned den separate fase egentlig når. I sammenligning med virkelige spild er disse to spild meget små. Man må derfor forvente, at et rigtigt spild vil kunne forurene ikke kun den umættede zone, men også mange steder nå ned i grundvandszonen. En anden af hovedkonklusionerne på disse to forsøg er, at det er umuligt at bestemme parametre af betydning for DNAPL transport på en skala, der er lille nok til at få et realistisk billede af spildets opførsel.

De to spild i mættet zone^{20,22} hvor hele eller dele af spildet blev kortlagt detaljeret ved udgravningen, viste også, at DNAPL transport er styret af småskalavariationer i den geologiske struktur.



Figur 3.19

Skitse af spredningen af DNAPL residualer for henholdsvis det hurtige og det langsomme spild af 6L tetrachlorethylen.

En generel konklusion på feltforsøgene er, at transport af chlorerede opløsningsmidler i undergrunden er hurtig og følger småskalavariationer i geologien, der gør, at et spild af chlorerede opløsningsmidler er uforudsigeligt med mindre man går ned på en skala på nogle få millimeter. Dvs. at selv om man ved helt præcist hvor et spild skete, er det umuligt at forudsige, hvor DNAPL'en er strømmet henad. Der skal ikke mange heterogeniteter til at få DNAPL'en spredt over et enormt stort område.

3.6 Modellering af flerfase strømning

Modellering af flerfase strømning i porøse medier begyndte i olieindustrien med henblik på at optimere indvinding fra oliefelter. Med den voksende erkendelse af sagens alvorlige karakter, er udvikling af især numeriske modeller til hydrologiske formål i kraftig vækst i de seneste år.

Den mest omfattende oversigt over modeller til at beskrive NAPL forurening findes i Abriola¹. Her gennemgås alle typer modeller fra simpel analytisk beregning af olie infiltration og spredning over grundvandsspejlet til omfat-

tende numeriske modeller, der inkluderer en række processer som f.eks. opløsning, fordampning, m.m. En god oversigt over udviklingen af numeriske modeller er også tilgængelig i litteraturen²³.

I olieindustrien kan de modeltyper, der findes, opdeles i tre kategorier. Den simpleste type kaldes "Buckley-Leverett"²⁴, der beskriver fortrængningsprocessen for to-fase strømning. I denne model negligeres kapillareffekter og væskerne antages inkompressible. Hvis f.eks. vand injiceres med en konstant strømningsrate (Q) gennem et areal A , er totalstrømninger ($Q = Q_o + Q_w$) af olie og vand ind i et porøst medie konstant. For vandret to-fase strømning kan 3.14 simplificeres til

$$\varepsilon \frac{\partial S_o}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_a k_{ro}}{\mu_o} \frac{\partial P_w}{\partial x} \right) \quad 3.33$$

$$\varepsilon \frac{\partial S_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_a k_{rw}}{\mu_w} \frac{\partial P_w}{\partial x} \right)$$

Fordi raten er konstant og $S_w + S_o = 1$ kan disse to ligninger kombineres til

$$\varepsilon \frac{\partial S_w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (q f_w) = 0 \quad 3.34$$

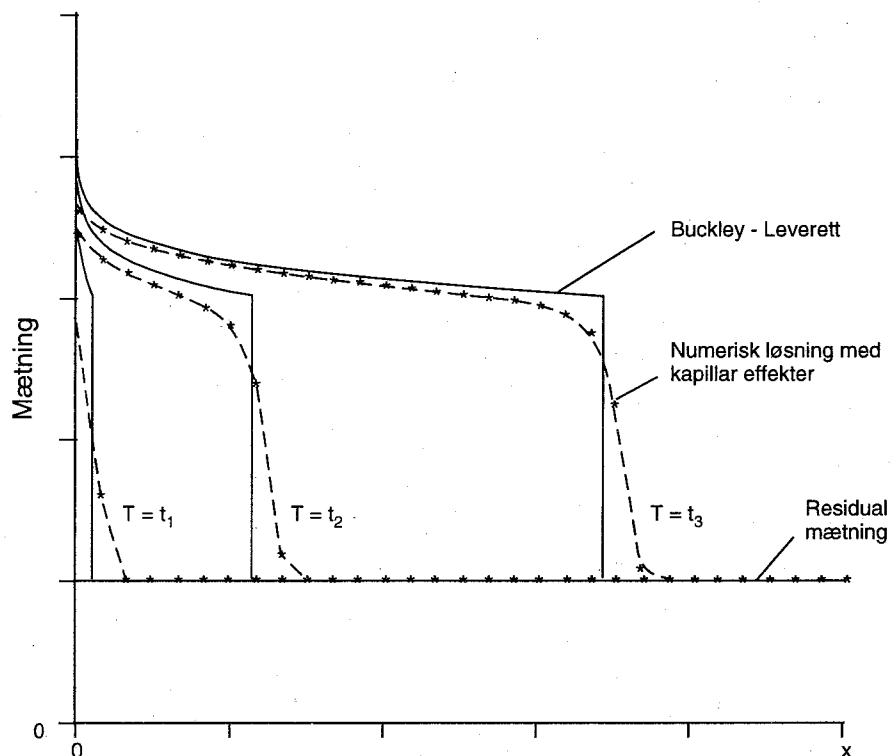
hvor

$$f_w = \frac{Q_w}{Q_o + Q_w}, \quad q = \frac{Q}{A} \quad 3.35$$

Løsningen (se Aziz & Settari⁷) er en skarp front (figur 3.20). Modellen er en-dimensionel og kan derfor anvendes til infiltration af NAPL i den umættede zone, men ved at negligere kapillartrykgradienter, er anvendelsesmulighederne begrænsede. Som beskrevet senere, er kapillareffekten også negligeret i de simple modeller, der findes i den hydrologiske litteratur.

Den anden kategori indenfor reservoirtekniske simuleringer kaldes "black-oil" eller β -modeller^{7,25}. Disse modeller behandler tre faser, vand, olie og gas. Under højt reservoirtryk vil noget af gasfasen opløses i olie, men ved overfladen vil gassen blive frigivet fra olien. Denne udveksling mellem olie og gas beskrives i disse modeller, men opløsning af olie i vandfasen er ikke behandlet. Ikke desto mindre kan denne type af modeller bruges til modellering af ikke-blandbare strømninger i grundvand²⁶. Disse modeller løser numerisk ligningerne 3.17 - 3.20.

To forskellige løsningsmetoder findes til disse problemer. IMPES-metoden (Implicit Pressure-Explicit Saturation) bygger på først at beregne olietrykket implicit, og derefter at udregne vand- (og gas-) mætningen eksplicit. Fordelen er en simpel beregningsmetode og for simple problemer mindre beregningstid. Ulemper inkluderer stabilitetsproblemer ved irregulær net og store tidskridt. En fuldt implicit løsning af tre-fase strømning kaldes SS (Simultaneous Solution) -metoden. Metoden er mere stabil, men til gengæld kræves mere beregningstid.



Figur 3.20

Buckley-Lewerett modelløsning ved forskellige tidspunkter, igennem en jordsøjle, $t_1 < t_2 < t_3$.

Den sidste kategori af flerfase-strømnings-modeller kaldes kompositionel. Disse modeller giver mulighed for at beregne transport af forskellige komponenter i både olie- og gasfasen, samt transport mellem de to faser. Kompositionelle modeller er beregningstunge, og kun tilnærmelsesvis korrekte fordi ikke alle komponenter kan behandles i praksis.

Modellerne indenfor grundvandshydrologi kan på samme måde deles i to kategorier; "skarp front" typer og numeriske modeller, der inkluderer kapillareffekter.

I den første kategori ses der bort fra gradienter i kapillartryk og dermed mætning så overgangen fra NAPL fasen til vand eller luft forekommer som en vel-defineret front. Disse typer af modeller omfatter både simpel stempelstrømning af NAPL infiltration og numeriske modeller af oliefanens udbredelse på grundvandsspejlet.

Van Dam²⁷ har udført en af de tidligste analyser af et NAPL spild. Ved en ligevægtsbetragtning udledes en tilnærmelse til den horisontale udbredelse af en NAPL på grundvandsspejlet. Ved ligevægt fås tykkelsen af olien ovenpå grundvandsspejlet som $2(h_c)_{oa}$, hvor $(h_c)_{oa}$ er kapillarstighøjden i et olie-gas system. Fordi oliemætningen varierer fra nul til residualværdien (S_{ro}) i den zone, antages det, at gennemsnitsoliemætning er $S_{ro}/2$. Den horisontale udbredelse beregnes som

$$A = \varepsilon V (h_c)_{oa} S_{ro} \quad 3.36$$

hvor V er volumenet af spildet og A er det horisontale areal af oliefanen. Udtrykket gælder kun for LNAPL'er i homogen jord og negligerer fluktuationer i grundvandsspejlet.

Efterfølgende har andre udviklet forskellige analytiske eller simplificerede udtryk til at beskrive tidsudvikling af et NAPL spild^{28,29,30,31,22,32,33}. Oliens udbredelse deles i to trin, vandret infiltration og horisontal udbredelse over grundvandsspejlet.

Ved at antage stempelstrømning af NAPL i den umættede zone og ved at se bort fra vandret strømning foreslår Mull²⁹, at Darcy's lov kan omskrives som

$$V_o = \frac{-k_a k_{ro}}{\mu_o \varepsilon S_o} \left(\frac{\partial h_c}{\partial z} + 1 \right) \quad 3.37$$

hvor

$$h_c = \frac{P_{c_{oa}}}{\rho_o g} \quad 3.38$$

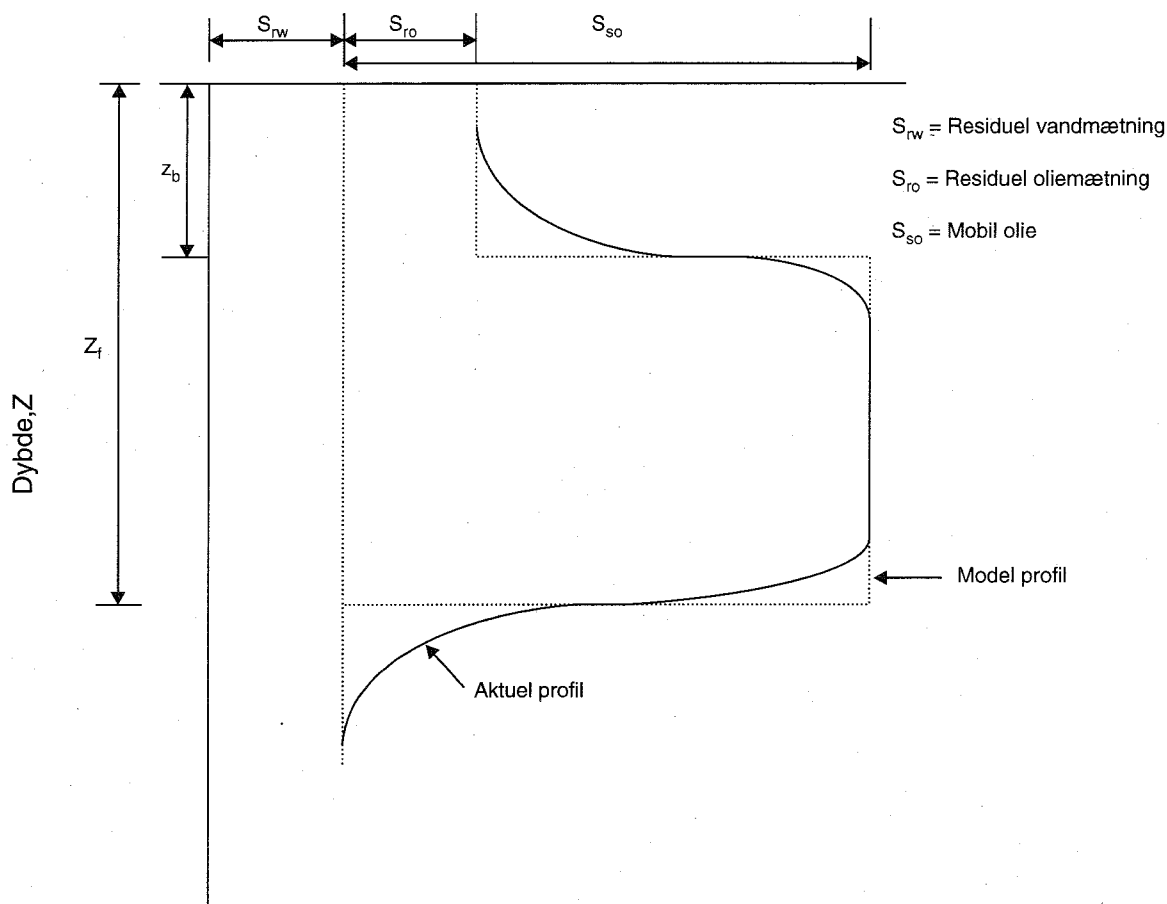
I hydrologien bruges Green-Ampt modellen³⁴. Stempelstrømning til at beskrive vand-infiltration i den umættede zone. Frontens bevægelse beregnes ud fra:

$$V_o = \frac{dz}{dt} = \frac{-k_a k_{ro} \rho_o g}{\mu_o \varepsilon S_o} \left(\frac{(h_c)_{\text{overflade}} - (h_c)_{\text{front}}}{z} \right) \quad 3.39$$

hvor $(h_c)_{\text{overflade}}$ og $(h_c)_{\text{front}}$ er kapillartryk ved henholdsvis jordoverfladen og NAPL fronten. Tilsvarende udtryk gælder for punkt- og lineærkilder³¹. Illangasekare & Reible^{35,36} behandler både varierende olietryk ved overflade og omfordeling af olien, hvis volumenet af oliespildet er begrænset. Den beskrives som en dræneringsfront (se figur 3.21).

I Schiegg³⁷ er både infiltration og den horisontale udbredelse af olien beskrevet. Infiltrationstid og den maksimale radius af oliefanen i infiltrationstrin beregnes analytisk. Oliefaner antages at udvikle sig til en cylinder, som bruges som start-betingelsen for den horisontale udbredelse. Modellen beregner derefter de maksimale dimensioner af oliefanen. I Greulich & Kærgaard³³ deles den horisontale oliefane i to. En del tæt ved kilden, hvor trykgradienter er dominerende og den anden, hvor kapillarkræfterne styrer strømning. I Høst-Madsen³⁸ foreslås der nogle forbedring til den model.

En anden måde at modellere olieudbredelse er at bruge analogien mellem en olielinse i grundvand og en ferskvandslinse i saltvand^{39,40}. Den tilnærmelse gælder, når man ser bort fra kapillareffekter. Hochmuth & Sunada udviklede en to-dimensional finite element-model baseret på ferskvand/saltvand analogien. Under udvikling af oliefanen beregnes fordelingen af faserne i den vertikale retning ved at antage hydrostatisk ligevægt.



Figur 3.21

Skitse af en skarp-front-model for både opfugtning og afdræning af olie (relativt til luft)³⁵.

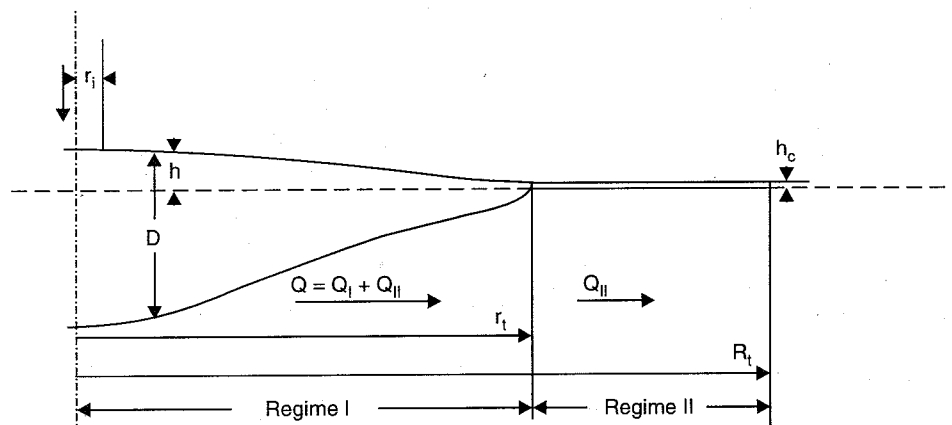
De modeller der er beskrevet ovenfor er meget simplificerede i forhold til den aktuelle strømning. De gælder kun for homogen jord, let olie og de jordtyper og oliespild, hvor stempelstrømning er en rimelig antagelse. Alligevel kan denne type modeller anvendes til at estimere omfanget af et oliespild i den mættede og umættede zone samt hastighed af udbredelsen. Desuden er datagrundlaget for disse modeller begrænset og relativt nemme at estimere.

Til illustration gennemgås Greulich & Kærgaards model i det følgende.

Modellen beskriver udbredelsen af et kontinuert udslip af en LNAPL, der strømmer igennem den umættede zone ned til grundvandet. Det matematiske og fysiske grundlag for modellen skitseres meget kort her. En mere detaljeret beskrivelse findes i Greulich & Kærgaard³³. Igennem den umættede zone antages LNAPL at strømme med en konstant rate Q igennem et cirkulært tværsnit med radius, r , (se figur 3.22).

Oliemætningen i søjlen antages konstant og strømningen er stationær. Dvs. at potentialegradienten i oliefasen er tæt på en, og derfor kan den vertikale flux u_v af LNAPL, ud fra Darcy's lov, beskrives som:

$$u_v = \frac{Q}{\pi r_i^2} = K_o \quad 3.40$$



Figur 3.22

Skitse af et idealiseret LNAPL spild³³.

På grundvandspejlet danner LNAPL'en en linse, hvor strømningsretningen er næsten vandret bortset fra lige under kilden. Ved at antage en hydrostatisk trykfordeling kan tykkelsen D og det hydrauliske potentiale af olien h relateres:

$$D\rho_o g = (D-h)\rho_w g \quad 3.41$$

Ved at antage at strømningen i LNAPL linsen er quasi-stationær, kan den vandrette flux u_h , af LNAPL, beskrives ved Darcy's lov:

$$u_h = -K_o \frac{dh}{dr} \quad 3.42$$

samt kontinuitetsligningen

$$Q = 2\pi r D(r) u_h \quad 3.43$$

Disse tre ligninger kan kombineres til følgende differentialligning for $h(r)$:

$$2h \frac{dh}{dr} = \frac{dh^2}{dr} = -\frac{Q}{\pi \Delta K_o r} \quad 3.44$$

hvor

$$\Delta = \frac{\rho_w}{\rho_w - \rho_o}$$

På randen af hovedlinsen trækkes LNAPL ved kapillarkræfterne (regime II). Ved $r = r_t$ (figur 3.22) antages det at tykkelsen af olielinsen er lig med olie-luft kapillarstighøjde h_c . Olietykkelsen antages konstant fra $r = r_t$ til $r = R_t$. Ved at sætte, $h(r = r_t) = h_c$, som randbetingelse i løsningen til differential-ligningen (3.42) fås

$$D^2(r) = -\frac{\Delta Q}{\pi K_o} \ln\left(\frac{r}{r_t}\right) + h_c^2 \quad r_t \leq r \leq R_t \quad 3.45$$

Ved en kontinuitetsbetragtning finder Greulich & Kærsgaard³³ følgende tilnærmede udtryk for r_t , som gælder for stor t .

$$r_t^2 = t \frac{4}{\pi \epsilon} \frac{\sqrt{K_o Q_I^2}}{2 \Delta Q} e^{-2\pi h_c^2 / \Delta Q} \quad 3.46$$

R_t , (se figur 3.22), beregnes ved quasi-stationær strømning.

$$\frac{R_t}{r_t} = e^{\frac{2\pi K_o H_c^2}{Q_{II}(t)}} \quad 3.47$$

Q_{II} fås fra følgende implicite udtryk baseret på kontinuitet.

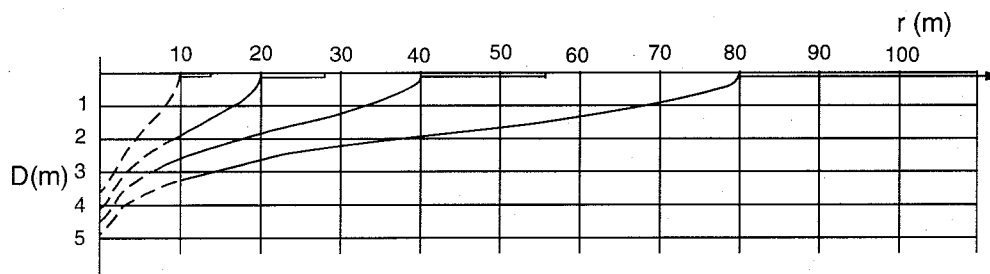
$$Q_{II} = 4h_c \sqrt{\frac{K_o Q}{2\Delta}} e^{-2\pi K_o h_c^2 / \Delta Q} (e^{4\pi K_o h_c^2 / Q_{II}} - 1) \quad 3.48$$

Løsningsmetoden består af følgende trin: Værdier for r_t vælges og tilsvarende tidspunkter t kan beregnes fra (3.45). Q_{II} beregnes fra (3.48), R_t fra (3.47) og $D(r)$ fra (3.45). Som eksempel bruger Greulich og Kærsgaard følgende parametre.

$Q = 1 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$, $K_o = 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, $r_i = 0,95 \text{ m}$
 $\rho_o = 830 \text{ kg m}^{-3}$, $\Delta = 5,88$
 $h_c = 0,1 \text{ m}$, $h_u = 8 \text{ m}$ er højden af den umættede zone
 $\epsilon = 0.3$
 $r_t = 10, 20, 40, 80 \text{ m}$
 $t = 5,6, 22,4, 89,8, 359 \text{ dage}$
 $Q_{II} = 0,067 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$

Udbredelsen af LNAPL fanen svarende til disse parametre vises i figur 3.23³³. De antager at olie mætningen i oliefanen er 100%, dvs. fuld oliemætning. Senere har Høst-Madsen³⁸ videreudviklet modellen, så den kunne anvendes for en mindre gennemsnitsmætning i fanen.

Mens denne type af simplificerede modeller kan bruges til at estimere LNAPL-udbredelsen, kræves der numeriske løsninger hvis mere komplekse forhold som for eksempel jordheterogeniteter, transport mellem faserne, eller effektiviteten af oppumpning, skal modelleres.



Figur 3.23

Udvikling af et kontinuert LNAPL udslip. Eksempel beregning fra Greulich & Kærsgaard³³.

3.7 Numeriske modeller af flerfase strømning

I olieindustrien findes der en meget omfattende litteratur om numeriske løsninger for flerfase strømning og deres anvendelse til olieindvinding problematikken. Udviklingen indenfor hydrologi er ikke så langt. Der eksisterer efterhånden mange numeriske modeller til beregning af NAPL transport, men disse modeller anvendes sjældent af forskellige årsager.

Disse modeller kræver en del data, som kan være svære og dyre at anskaffe. Usikkerhed i disse data, især hvis de skal estimeres, kan være betydelig og derfor er der ikke grundlag til nøjagtige beregninger. Endvidere er meget få af disse modeller blevet valideret imod laboratorie- eller feltforsøg, og dokumenterede feltforsøg der er velegnede til modelvalidering, findes ikke.

Tabel 3.4 indeholder en liste over de numeriske modeller af fler-fase strømning, der findes indenfor grundvandshydrologi. Aziz & Settari⁷, Kueper & Frind²³ og Abriola¹ diskuterer de generelle numeriske metoder, der bruges i disse modeller. Læseren henvises til referencerne i tabel 3.4 for mere detaljerede oplysninger. Udover antal dimensioner og faser, kan metoderne skelnes fra hinanden efter hvilke primære ubekendte, der beregnes i den numeriske løsning. For eksempel Kueper & Frind^{41,42} løser for vandtryk og vandmætning i et to-fase system, men vandtryk og oliemætning eller vandtryk og olietryk kunne også være brugt. Aziz & Settari⁷ diskuterer fordelene ved de forskellige muligheder.

I frit grundvandsreservoir er det ofte antaget, at trykket i luft-fasen er konstant og lig med atmosfærisk tryk. Det betyder, at strømning i luft-fasen kan negligeres og tre-fase strømning kan modelleres med kun to strømningsligninger i stedet for tre¹.

Det skal også bemærkes, at de numeriske modeller udviklet indenfor reservoirteknik i nogle tilfælde kan anvendes i grundvandsreservoir, f.eks. Høst-Madsen & Jensen²⁶.

Tabel 3.4 Oversigt over forskellige numeriske modeller til beskrivelse af fler-fase strømning.

Model reference	Dimensioner	Antal faser	Diskretisering
Faust ^{43,44}	2/3	3	finite difference
Abriola & Pinder ^{32,45}	1/2	3	"
Forsythe ⁴⁶	2	3	"
Kueper & Frind ^{41,42}	2	2	"
Dorgarten ⁴⁷	2	3	finite element
Kuppusamy et al. ⁴⁸	2	3	"
Kaluarachchi & Parker ⁴⁹	2	3	"
Osborne & Sykes ⁵⁰	2	2	"
Little ⁵¹	1	2	finite difference

3.8 Litteratur

1. Abriola, L.M. (1988): Multiphase flow and transport models for organic chemicals: A review and assessment. EPRI Report EA-5976.
2. Waterloo centre for groundwater research, (1989): Short course notes, University of Waterloo, Waterloo, ON, Canada.
3. Brooks, R.H.; A.T. Corey. (1966): Properties of porous media affecting fluid flow. Proc. Am. Soc. of Civ. Eng., Irrigation and drainage division 92, no. IR2, pp. 61-87.
4. Van Geneuchten, M.Th. (1980): An closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci.Soc.Am. J.*, 44,892-898.
5. Farr, A.M.; R.J. Houghtalen; D.B. McWhorter. (1990): Volume estimation of light monaqueous phase liquids in porouys media. *Ground Water* 28,48-56.
6. Leverett, R.J.; W.B. Lewis. (1941): Steady flow of gas-oil-water mixtures through unconsolidated sands. *Trans. SPE of AIME*, 142,107-116.
7. Aziz, K.; A. Settari. (1979): Petroleum reservoir simulation. Elsevier, New York.
8. Corey, A.T.; C.H. Rathjens; J.H. Henderson; M.R.J. Wyllie. (1956): Three-phase relative permability. *Trans. SPE of AIME*, 207,349-351.
9. Delshad, M.; G.A. Pope. (1989): Comparison of the three-phase oil relative permeability models. *Transport in Porous Media*, 4,59-83.
10. Abdul, A.S. (1988): Migration of petroleum products through sandy hydrogeological systems. *Ground Water Monitoring Review*, 8,73-81.
11. Eckberg, D.K.; D.K. Sunada. (1984): Nonsteady three-phase immiscible fluid distribution in porous media. *Water Resour. Res.*, 20,1891-1897.
12. Butts, M.B.; K.H. Jensen. (1994): Experimental investigation of the migration of the miscible and immiscible components following a light oil spill, In Proc. of IAHR/AIRH Symp. on transport and reactive processes in aquifers 11-15 April. Zürich, Switzerland. pp. 519-524.
13. Fetter, C.W. (1993): Contaminant hydrology. MacMillan Publishing Company, New york.
14. Lenhard, R.J.; J.C. Parker. (1990): Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water*, 28,57-67.
15. Kueper, B.H.; D.B. McWhorter (1991): The behavior of dense, nonaqueous phase liquids in fractured clay and rock. *Ground Water*, 29,716-728.
16. Kueper, B.H.; W. Abbot; G. Farquhar. (1989): Experimental observations of multiphase flow in heterogeneous porous media. *J. Cont.Hydrol.*, 5,83-95.
17. Schwillie, F. (1988): Dense chlorinated solvents in porous and fractured media, (translated by J. Pankow). Lewis Publishing Inc., Chelsea, MI..
18. Wilson, J.L. (1994): Visualization of flow and transport at the pore level. In proceedings from. Transport and reactive processes in aquifers. Dracos and Stauffer (Eds. pp. 19-36). Balkema, Rotterdam.
19. Poulsen, M.M.; B.H. Kueper. (1992): A field experiment to study the behavior of tetra chloroethylene in unsaturated porous media. *Environ.Sci.Technol.*, 26,889-895.
20. Kueper, B.H.; D. Redman; R.C. Starr; S. Reitsma; M. Mah. (1993): A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: spatial distribution of residual and pooled DNAPL. *Ground Water*, 31,756-766.
21. Redman, D.et al. (1995): Observed DNAPL migration of a controlled release by geophysical methods. (In press))
22. Broholm, K.; S. Feenstra; J. Cherry. (1995): A solvent release into a sandy aquifer: Overview of the soyource behavior. (In press)
23. Kueper, B.H.; E.O. Frind. (1992): Numerical modelling of multiphase/multicomponent flow and transport in porous media: An overview. In Proc. of international Conf. on subsurface contamination by immiscible fluids. 18-20 April 1990, Balkema. Calgary, Canada. pp. 3-17.
24. Buckley, S.E.; M.C. Leverett. (1942): Mechanism of fluid displacement in sands. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 146,107-116.
25. Peaceman, D.W. (1977): Fundamentals of numerical reservoir simulation. Elsevier Scinetific, N.Y.
26. Høst-Madsen, J.; K.H. Jensen. (1992): Laboratory and numerical investigations of immiscible flow in soil. *Journal of hydrology*, 135,13-52.
27. van Dam, J. (1967): The migration of hydrocarbons in a water-bearing stratum, P. Hepple (Ed.), The joint problems of the oil and water industries. Elsevier, N.Y..
28. Mull, R. (1969): Modellmassige bechreibung der ausbreitung von minearlol-producten in boden, mitteilungen aus dem institut für wasserwirtschaft und landwirtschaftlichen wasserbau der tech hochschule, Hannover, 16.
29. Mull, R. (1971): Migration of oil products in teh subsoil with regard to ground water pollution by oil, pp. 1-8. In S.H. Jenkins (Ed.), Advan. Water Pollut. Research. 8th ed. Pergamon Press.
30. Mull, R. (1978): Calculations and experimental investgation of the migration of hydrocarbons in natural siols. In Proc. IAH Int. symposium on ground water pollution by oil hydrocarbons, June 5-9. Prague. pp. 167-181.
31. Dracos, T. (1978): Theoretical considerations and practical implication on the infiltration of hydrocarbons in aquifers, In Proc. IAH Int. Symposium on ground water pollution by oil hydrocarbon, June 5-9. Prague. pp. 127-137.

32. Abriola, L.M.; G.F. Pinder. (1985): A multiphase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds: 1. Equation development. *Water Resour. Res.*, 21,11-18.
33. Greulich, R.; H. Kærsgaard. (1984): The movement of continuously growing body of oil on the ground water table. *Nordic Hydrology*, 15,265-272.
34. Green, W.H.; G.A. Ampt. (1911): Studies on soil physics: I. Flow of air and water through soils. *J. Agric. Sci.*, 4,1-24.
35. Illangasekare, T.H.; D.D. Reible. (1987): A simple model transport of free-phase organics in unsaturated zones of aquifers, presented at Solving ground water problems with models. Feb. 10-12. Denver, CO.
36. Illangasekare, T.H.; D.D. Reible. (1987): Study of transport of concentrated organics in the unsaturated zone, presented at 2nd Intl. Conf. on new frontiers for hazardous waste management, Sept. 27-30. Pittsburg, PA..
37. Schiegg, H.O. (1977): Methode zur abschtzung der ausbreitung von erdolderivaten in mit wasser und luft erfullten boden. Mitteilung der Versuchsanstalt für wasserbau, hydrologie und glaziologie and er ETH Zurich, Nr. 22.
38. Høst-Madsen, J. (1990): Immiscible multiphase flow in porous media. Institute of hydrodynamics and hydraulic engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, Series paper 49.
39. Holzer, T.L. (1976): Application of groundwater flow theory to a subsurface oil spill. *Ground Water*, 14(3),138-145.
40. Hantush, M.S. (1968): Unsteady movement of fresh water in thick unconfined saline aquifers. *Bull.Int.Assoc.Sci.Hydrology*, 13(2),40-60.
41. Kueper, B.H.; E.O. Frind. (1991): Two-phase flow in heterogeneous porous media. 1 Model development. *Water Resour. Res.*, 27,1049-1057.
42. Kueper, B.H.; E.O. Frind. (1991): Two-phase flow in heterogeneous porous media, 2. Model application. *Water Resour. Res.*, 27,1059-1070.
43. Faust, C.R.; J.H. Guswa; J.W. Mercer. (1989): Simulation of three-dimensional flow of immiscible fluids within and below the unsaturated zone. *Water Resour. Res.*, 25,2449-2464.
44. Faust, C.R. (1985): Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone: A numerical model. *Water Resour. Res.*, 21,587-596.
45. Abriola, L.M.; G.F. Pinder. (1985): A multiphase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds: 2. Numerical simulation. *Water Resour. Res.*, 21,19-26.
46. Forsyth, P.A. (1988): Simulation of nonaqueous phase groundwater contamination. *Adv. Water Res.*, 11,74-83.
47. Dorgarten, H.W. (1989): Finite element simulation of immiscible and slightly soluble pollutants in soil and groundwater. IAHR conference proceedings, contaminant transport in groundwater, April 4-6. Stuttgart, pp. 389-396.
48. Kuppusamy, T.; J. Sheng; J.C. Parker; R.J. Lenhard. (1987): Finite element analysis of multiphase immiscible flow through soils. *Water Resour. Res.*, 23,625-631.
49. Kaluarachchi, J.J.; J.C. Parker. (1989): An efficient finite element method for modeling multiphase flow. *Water Resour. Res.*, 25,43-54.
50. Osborne, M.; J. Sykes. (1986): Numerical modelling of immiscible organic transport at the Hyde Park landfill. *Water Resour. Res.*, 22,25-53.
51. Little, A.D. (1983): S-area two phase flow model, ref 84204-31 Arthur D. Little. Inc.